BAND XIV NEUE FOLGE LIEFERUNG 3
BAND VIII (SCHLUSSLIEFERUNG)

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Wien / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL †**, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden - Halle, **H. V. Arny** - New York, **Y. Asahina** - Tokio, **G. Barger** - Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler** - New York, **R. Berg** - Königsberg, **G. Bertrand** - Paris, **W. Biltz** - Hannover, **J. C. Bock** - Milwaukee, **E. M. Chamot** - Ithaca, **O. Dafert** - Wien, **G. Denigès** - Bordeaux, **J. Donau** - Graz, **J. Dubský** - Brünn, **R. Eder** - Zürich, **S. Edlbacher** - Basel, **R. Ehrenberg** - Göttingen, **H. v. Euler** - Stockholm, **F. K. Faber** - Wien, **B. Flaschenträger** - Zürich, **E. Freund** - Wien, **A. Friedrich** - Wien, **F. Fuhrmann** - Graz, **O. Fürth** - Wien, **W. Geilmann** - Hannover, **W. C. de Graaf** - Utrecht, **H. Gravestein** - Delft, **H. G. Greenish** - London, **R. Grengg** - Wien, **F. L. Hahn** - Frankfurt a. M., **M. Haitinger** - Wien, **F. Haurowitz** - Prag, **K. Heller** - Prag, **J. Heyrovský** - Prag, **L. van Itallie** - Leiden, **H. Jansch** - Wien, **S. Kakiuchi** - Tokio, **J. Kendall** - Edinburgh, **J. Kisser** - Wien, **G. Klein** - Heidelberg, **H. Kleinmann** - Berlin, **P. D. C. Kley** - Delft, **F. Knoop** - Tübingen, **L. Kofler** - Innsbruck, **J. M. Kolthoff** - Minneapolis, **G. Lunde** - Stavanger, **K. L. Maljaroff** - Moskau, **A. Martini** - Rosario, **A. Mayrhofer** - Wien, **L. B. Mendel** - New Haven, **A. Miolati** - Padova, **J. M. Nelson** - New York, **J. B. Niederl** - New York, **W. Nonnenbruch** - Prag, **F. Paneth** - Königsberg, **J. K. Parnas** - Lemberg, **V. Patzelt** - Wien, **W. Pauli** - Wien, **E. Philippi** - Innsbruck, **L. Pincussen** - Berlin, **D. Prianischnikow** - Moskau, **H. Pfibram** - Prag, **K. Rast** - Leverkusen, **P. Rona** - Berlin, **L. Rosenthaler** - Bern, **O. Ruff** - Breslau, **H. Schmalfuß** - Hamburg, **E. Schmitz** - Breslau, **N. Schoorl** - Utrecht, **F. Schulz** - Jena, **C. Schwarz** - Wien, **Y. Shibata** - Tokio, **H. Siedentopf** - Jena, **E. v. Skramlik** - Jena, **D. D. van Slyke** - New York, **A. Soltys** - Graz, **E. Starkenstein** - Prag, **Z. Stary** - Prag, **W. Stepp** - Breslau, **A. Stock** - Karlsruhe, **J. Stokiasa** - Prag, **K. Thomas** - Leipzig, **J. Tillmans** - Frankfurt a. M., **A. Tschermak-Seysenegg** - Prag, **A. Tschirch** - Bern, **C. Urbach** - Prag, **A. Viehoever** - Philadelphia, **C. Weygand** - Leipzig, **H. Winterstein** - Breslau, **O. Winterstein** - New York, **F. Zaribnicky** - Wien, **R. Zeynek** - Prag.

Originalabhandlungen: pag.

A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff: Über eine neue Tüpfelreaktion des Berylliums 315
A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff: Eine empfindliche Reaktion auf Borsäure 317
C. Urbach: Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers, X. Mitteilung (mit 3 Textfiguren und 3 Tabellen) 321
C. Urbach: Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers, XI. Mitteilung (mit 3 Textfiguren und 3 Tabellen) 331
L. Kahovec: Über eine neue Vorlageeprouvette für die Mikromethoxylbestimmung nach F. Vieböck und C. Brecher (mit 1 Textfigur) 341
C. Urbach und R. Baril: Stufenphotometrischer Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Magnesiums mittels Titangelb nach Kolthoff (mit 8 Textfiguren und 4 Tabellen) 343
Jenaer Glaswerk Schott & Gen.: Bemerkung zur Arbeit von P. L. Kirk . 362
L. Rosenthaler: Kleine mikrochemische Beiträge, XI (mit 1 Tafel) 363

Sammelreferat:
K. Heller: Arsen, Antimon, Zinn, Wismut 369

Büchersehau 407

Varia 410

Mit 15 Abbildungen im Text, 1 Tafel und 10 Tabellen.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1934

Wir empfehlen beiliegende Prospekte besonderer Beachtung

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach Prof. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach Prof. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach Doz. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie

Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

Unsere Vertretung in U. S. A.:

MICROCHEMICAL SERVICE

30 Van Zandt Ave., Douglaston, New York

ORIGINALABHANDLUNGEN.

ÜBER EINE NEUE TÜPFELREAKTION DES BERYLLIUMS.

Von

A. S. KOMAROWSKY und N. S. POLUEKTOFF.

Institut der seltenen Metalle in Odessa.

(Eingelangt am 30. November 1933.)

Für den Nachweis von Beryllium sind wenig charakteristische Reaktionen bekannt. Neuerdings hat die von H. FISCHER[1] beschriebene Farbreaktion mit Chinalizarin weitere Verwendung gefunden, doch hat dieser Nachweis den Nachteil, daß auch Magnesium[2] und andere Elemente mit Chinalizarin reagieren. Der Berylliumnachweis in Anwesenheit von Magnesium ist bei gewissen Versuchsbedingungen tadellos ausführbar[3], aber die Entdeckung des Berylliums in Gegenwart seltener Erden, z. B. Thorium und Zirkonium[4], ist nicht eindeutig, da diese Elemente mit Chinalizarin ebenso empfindlich reagieren wie Beryllium.

In letzter Zeit wurden für Magnesiumnachweis viele Azofarbstoffe vorgeschlagen[5], die in alkalischer Lösung mit Magnesiumhydroxyd Adsorptionsverbindungen geben, die durch Farbänderung begleitet sind.

Da Beryllium eine Ähnlichkeit in seinen Reaktionen mit Magnesium besitzt, so bemühten wir uns, für Beryllium einen geeigneten Azofarbstoff zu finden. Nach zahlreichen Versuchen mit verschie-

[1] Ztschr. analyt. Chem., **73**, 54 (1928).

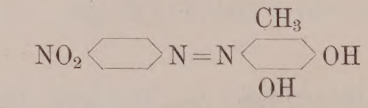
[2] F. HAHN, H. WOLF und G. JÄGER, Ber. d. Dtsch. chem. Ges., **57**, 1394 (1924).

[3] H. FISCHER, l. c.

[4] A. S. KOMAROWSKY und J. M. KORENMANN, Mikrochemie, **XII**, 211 (1932).

[5] F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 244 bis 249.

denen Azofarbstoffen, die wir teils in unserem Besitze hatten, teils selbst verfertigten, wurde gefunden, daß Beryllium mit einem Farbstoff reagieren kann, der durch Kuppelung des diazotierten p-Nitroanilin mit Orcin erhalten wird. Dieser Farbstoff, über dessen Eigenschaften und Darstellung wir in der Literatur keine Angaben fanden, scheint p-Nitrobenzolazoorcin zu sein, wahrscheinlich von folgender Zusammensetzung:



Die gelbe alkalische Lösung dieses Farbstoffes wird in Gegenwart von Beryllium orangerot. Der Nachweis von Beryllium mit Hilfe dieses Farbstoffes wird folgenderweise ausgeführt:

Auf Filtrierpapier wird ein Tropfen der alkalischen Lösung des Farbstoffes (0,025%ige Lösung in 1 n-NaOH) aufgebracht. Die Mitte des gelben Fleckes wird nachher mit der Spitze einer mit der Probelösung gefüllten Kapillare berührt, wodurch die Flüssigkeit sich in das Papier einsaugt. Wenn man jetzt den erhaltenen Fleck neuerlich mit einem Tropfen des Reagens benetzt, so färbt sich in Anwesenheit von Beryllium der ganze Fleck oder die Mitte desselben mehr oder weniger intensiv orangerot. Es gelingt auf diese Weise, noch 0,2 γ Beryllium in 0,04 cm^3 der Untersuchungslösung zu ermitteln. Somit ist die entsprechende Grenzkonzentration 1 : 200.000. Magnesium liefert unter gleichen Bedingungen einen braungelben Niederschlag, weshalb große Mengen dieses Elements den Berylliumnachweis beeinträchtigen. In diesem Falle muß eine vorherige Trennung beider Elemente erfolgen. Ca, Sr, Ba und Al beeinträchtigen diese Reaktion nicht. Zink gibt mit dem Reagens eine identische Farbe, es kann aber durch Maskierung mittels Cyankalium unter Bildung von komplexen $Zn[CN]_4''$ eine Störung behoben werden. Besteht daher die Vermutung, daß die orangerote Farbe durch Zink hervorgerufen ist, so benetzt man den Fleck mit 25%iger Cyankaliumlösung. Wenn nur Zink vorhanden ist, so verschwindet die orangerote Färbung und die reingelbe Farbe des Reagens kommt zum Vorschein, während in Anwesenheit von Beryllium der mehr oder weniger intensiv orangerot ge-

färbte Fleck bestehenbleibt. Bei Anstellung eines Blindversuches kann man sogar etwa 0,6 γ Be (Grenzkonzentration 1 : 66.000) neben der 715fachen Menge Zn entdecken.

Für den Nachweis sind diejenigen Metalle hinderlich, die gefärbte Hydroxyde bilden. Eine Ausnahme bilden Ni, Co, Cu, Cd und Ag, die ebenso wie Zn komplexe Cyanverbindungen bilden und daher bei Behandlung des oben beschriebenen Fleckes mit Cyankalium unschädlich gemacht werden können. Wir untersuchten auch das Verhalten des Reagens zu einigen Salzen seltener Erden, die zu unserer Verfügung standen, nämlich La, Pr, Nd, Ce, Zr und Th; dieselben reagierten nicht.

Darstellung des Farbstoffes.

Zu einer auf 0° abgekühlten salzsauren Lösung von 1,38 g p-Nitroanilin wird zur Diazotierung eine ebenso gekühlte konzentrierte wässerige Lösung von 0,85 g KNO_2 zugegeben. Die erhaltene Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid wird unter starkem Mischen zu einer auf 0° abgekühlten sodaalkalischen Lösung von 1,42 g Orcin gegossen. Die hellrot gefärbte Lösung scheidet beim Ansäuern Flocken des Farbstoffes von derselben Farbe aus. Sie werden abgesaugt, zuerst mit angesäuertem, nachher mit reinem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet. Das dunkelrote Pulver löst sich in Ätzalkalien mit gelber Farbe auf.

Eine empfindliche Reaktion auf Borsäure.

Von

A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff.

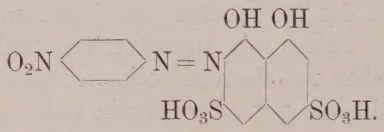
Institut der seltenen Metalle in Odessa.

(Eingelangt am 30. November 1933.)

Die Fähigkeit der Borsäure, mit vielen organischen Oxyverbindungen komplexe Verbindungen zu bilden, ist mehrfach für analytische Zwecke ausgewertet worden. So bildet Borsäure mit mehrwertigem Alkohol (Glyzerin, Mannit) Verbindungen, in denen sie als Bestandteil einer einbasischen komplexen Säure mit Methylorange als Indikator titrierbar ist. Die neuerdings von F. Feigl

und P. KRUMHOLZ vorgeschlagene Reaktion auf Borsäure[1], die auf der Veränderung der Farbe der Lösungen von Oxyanthrachinonen in konzentrierter Schwefelsäure in Anwesenheit von Borsäure beruht, wird von den genannten Autoren ebenfalls auf die Bildung eines inneren komplexen Esters dieser Säure zurückgeführt.

Bei unseren Untersuchungen über die Borsäurereaktionen wurde die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß die Lösungen einiger Azofarbstoffe in konzentrierter Schwefelsäure durch Borsäure charakteristische Farbänderungen erleiden. Wahrscheinlich handelt es sich auch hier wie bei der Reaktion von F. FEIGL und P. KRUMHOLZ[2] um die Bildung von innerkomplexen Verbindungen zwischen diesen Farbstoffen und Borsäure. Wir fanden, daß zu solchen Farbstoffen einige Azoverbindungen, die aus Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphthalin-3,6-Disulfosäure) hergestellt werden können, gehören und die daher zum empfindlichen Borsäurenachweis ausgewertet werden können. Als geeignet erwies sich die p-Nitrobenzolazochromotropsäure (das sogenannte „Chromotrop 2 B"). Dieser Farbstoff, den zuerst VON KUZEL[3] hergestellt hat, besitzt folgende Konstitution:



Die Reaktion mit diesem Farbstoff wird folgenderweise ausgeführt:

In einem Porzellanschälchen wird ein Tropfen der schwachalkalischen[4] Probelösung zur Trockene gedampft. Der Rückstand wird in dem noch warmen Schälchen mit zwei bis drei Tropfen des Reagens verrührt und nach dem Erkalten die Farbe beobachtet. Bei Anwesenheit von Borsäure tritt ein Farbenumschlag von Bläulichviolett nach Grünlichblau ein. Ein Blindversuch ist nur bei sehr

[1] Mikrochemie, PREGL-Festschrift, 77 (1929).

[2] l. c.

[3] DRP. 69.095 (1890); vergl. auch K. HEUMANN, Die Anilinfarben und ihre Fabrikation, **IV**, 978 (1903).

[4] Alkalische Reaktion ist nötig, um eine teilweise Verflüchtigung der Borsäure mit Wasserdämpfen beim Eindampfen zu vermeiden.

kleinen Mengen von Borsäure nötig. Die Reaktion ist sehr empfindlich, man kann mit ihrer Hilfe noch 0,08 γ B (in 0,04 cm^3) entsprechend einer Grenzkonzentration 1 : 500.000 entdecken. Fluoride verhindern die Reaktion. Der Nachweis von Borsäure in ihrer Anwesenheit ist weiter unten angegeben. Wenn oxydierende Substanzen (Nitrate, Chlorate und andere) vorhanden sind, so tritt nach Zusatz des Reagens eine Zersetzung der letzteren ein und die Farbe schlägt in Rosa oder Gelb um. In solchen Fällen müssen die oxydierenden Substanzen entfernt werden, was auf folgende Weise möglich ist:

Ein Tropfen der Probelösung wird in einem Schälchen mit einer kleinen Menge von festem Hydrazinsulfat versetzt, zur Trockene eingedampft, nachher bis zur Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Zum noch warmen Rückstand fügt man zwei bis drei Tropfen des Reagens und beobachtet die Farbe. Auf diese Weise kann man z. B. 0,25 γ B neben der 13.000fachen Menge KNO_3 oder 11.600fachen Menge $KClO_3$ nachweisen.

Nachweis von Borsäure neben Fluoriden.

Wie bereits erwähnt, gelingt die Reaktion in Anwesenheit von Fluoriden nicht, da die Möglichkeit des Überganges der Borsäure in die komplexe Borfluorwasserstoffsäure oder BF_3 besteht. Um die Bildung dieser Verbindungen zu vermeiden, muß man das Fluor entweder ganz verdrängen oder seine Konzentration so vermindern, daß die Bildung von HBF_4 oder BF_3 gar nicht oder nur zum Teil zustande kommt. Um dies zu erreichen, wird die saure Probelösung mit einem Überschuß von SiO_2 erwärmt; dabei verflüchtigt sich Fluor als SiF_4 und der größte Teil der Borsäure verbleibt im Rückstand, in dem sie nachgewiesen werden kann. Die Ausführung der Reaktion in Anwesenheit von Fluoriden gestaltet sich folgendermaßen: In einem Porzellanschälchen wird ein bis zwei Tropfen der fluoridhaltigen und auf Borsäure zu untersuchenden Lösung mit einer Messerspitze pulverförmiger Kieselsäure und 1 bis 2 Tropfen konz. Schwefelsäure vermengt und vorsichtig erwärmt, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Zur noch warmen Mischung fügt man drei bis vier Tropfen des Reagens und vergleicht nach völliger Abkühlung die hervorgerufene Farbe mit der des Reagens.

Bei Anwesenheit von Borsäure nimmt der Farbstoff eine grünlichblaue Farbe an und man kann auf diese Weise noch 0,5 γ B neben der 2300fachen Menge Natriumfluorid entdecken.

Bornachweis in Mineralien, Gesteinen, Emaillen usw.

Mit Hilfe der oben beschriebenen Reaktion kann der Nachweis von Bor auch in Mineralien, Gesteinen usw. ausgeführt werden. In einem kleinen Silberschälchen wird ein wenig der feinpulverigen Substanz mit KOH zum Schmelzen gebracht. Die kalte Schmelze wird mit fünf bis sechs Tropfen Wasser ausgelaugt, die Lösung in ein Porzellanschälchen ausgegossen und mit Hilfe des Filtrierverfahrens nach HEMMES[5] ein bis zwei Tropfen abfiltriert. Das Filtrat wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand der oben besprochenen Reaktion unterworfen. Wenn die Lösung oxydierende Substanzen (CrO_4'', MoO_4'') enthält, so müssen diese vorher, wie oben angegeben, reduziert sein.

Herstellung von p-Nitrobenzolazochromotropsäure.

Der Farbstoff kann leicht hergestellt werden durch Kuppeln des diazotierten p-Nitroanilin mit Chromotropsäure in sodaalkalischer Lösung. Man diazotiert die auf 0° abgekühlte salzsaure Lösung von p-Nitroanilin unter Vermischung einer ebenso auf 0° abgekühlten Lösung der berechneten Menge von Kaliumnitrit. Die erhaltene Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid wird allmählich zu einer abgekühlten sodaalkalischen Lösung von Chromotropsäure zugegossen. Der gebildete Farbstoff wird nachher mittels Chlornatrium ausgesalzen, abgesaugt und auf Tonteller getrocknet. Zur Reinigung wird der Farbstoff entweder in Wasser gelöst und wieder ausgesalzen oder die Lösung des rohen Farbstoffes geschieht in konz. Essigsäure und nachheriger Ausscheidung mittels Äther. Als Reagens dient eine 0,005%ige Lösung des Farbstoffes in konz. Schwefelsäure.

[5] FR. EMICH, Mikrochemisches Praktikum, 31 (1924).

Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers.

Von

Carl Urbach.

Aus dem Physilologischen Institut der Deutschen Universität in Prag.

(Eingelangt am 15. September 1933.)

X. Mitteilung.

QUANTITATIVE BESTIMMUNG DER SULFATE.

Als Arbeitsgrundlage diente eine kolorimetrische Bestimmung der Sulfate in biologischen Flüssigkeiten von K. Lang[1], die auf der bereits von P. Cazeneuve[2] erwähnten, empfindlichen Farbreaktion der Chromsäure mit Diphenylcarbazid beruht. Die Sulfate werden als $BaSO_4$ durch Zugabe von $BaCrO_4$ im Überschuß gefällt, wobei eine dem ausgefällten Sulfate äquivalente Menge freier Chromsäure entsteht. Nach Ausfällung des überschüssigen $BaCrO_4$ durch Alkalisierung wird das freie, in der Lösung gebliebene Chromat durch die violette Farbreaktion mit Diphenylcarbazid quantitativ ausgewertet.

Die vorliegende Methode ließ sich aber nicht direkt stufenphotometrisch ausarbeiten, weil sich schon bei der Aufstellung der typischen Farbkurve, besonders aber bei den eigentlichen Eichkurven, Diskrepanzen zwischen einzelnen Werten zeigten, die bis zu $\pm 10 - 15\%$ betrugen. Schon bei der vorschriftsmäßigen Herstellung des Bariumchromats mußten wir feststellen, daß das Waschwasser, obwohl der Bariumchromatniederschlag immer wieder gewaschen wurde, mit Diphenylcarbazid doch noch eine rote Färbung aufwies. Der Grund dieser Tatsache konnte nur — wie uns auch der Autor auf Rückfrage bestätigte — darin liegen, daß die geringen Spuren von Chromsäure, die infolge der Eigenlöslichkeit des $BaCrO_4$ in Lösung gehen, eine Rotfärbung mit Diphenylcarbazid hervorrufen. Nur des Interesses halber sei mitgeteilt, daß diese Annahme auch durch folgenden Befund gestützt wurde. Stellt man die Extinktion (negativen Logarithmus der Durchlässigkeit) in

[1] Biochem. Ztschr., **213**, 469 (1929).

[2] Compt. rend. de l'acad. des sciences, **131**, 346 (1900).

Abhängigkeit von der Konzentration c dar, so erhält man eine Gerade, die nicht vom Nullpunkt ausgeht. Für $c = 0$ ergibt die Verlängerung der Geraden eine Extinktion, die eben durch die Eigenlöslichkeit des $BaCrO_4$ bedingt ist. Die letztere Komplikation schalteten wir einfach dadurch aus, daß gegen eine Kompensationsflüssigkeit gemessen wurde. Um bei denselben Bedingungen zu bleiben, haben wir zuerst die Farblösungen für die Aufstellung der Eichkurven nicht direkt aus $BaCrO_4$-Lösung + Diphenylcarbazid, wie LANG seine Vergleichslösungen herstellte, sondern folgendermaßen hergestellt:

Wechselnde Mengen einer Schwefelsäurelösung bekannten Gehaltes wurden in ein Zentrifugenglas pipettiert und mit 5 ccm $BaCrO_4$-Lösung versetzt. Nachdem das gebildete $BaSO_4$ zu sedimentieren beginnt, wird eine Spatelspitze trockenes $Ca(OH)_2$ pro analysi zugefügt, auf 10 ccm mit destilliertem Wasser ergänzt und gut durchgemischt. Es wird zentrifugiert und vom Zentrifugat 2 ccm in einen 25-ccm-Kolben mit 1 ccm des sauren Diphenylcarbazidreagens (2 g Diphenylcarbazid + 10 ccm Eisessig + 90 ccm 96%iger Alkohol) versetzt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und nach 20 Minuten mit einer 5, bezw. 10 mm Schichtdicke unter Vorschaltung des Filters S 53 gegen eine Kompensationsflüssigkeit, die wie die Probe, aber ohne Schwefelsäure zuzufügen, hergestellt wird, gemessen. Es zeigte sich jedoch, daß, wenn man auch einmal eine Gerade bekommen hat, die Werte, wie oben erwähnt, nur mit Schwankungen von $\pm$ 10—15% reproduzierbar waren. Diese Diskrepanz, welche eine jede Messung illusorisch machen mußte, konnte ihren Grund haben:

1. Im Einfluß des Säuregehaltes.
2. In der mangelnden Haltbarkeit und Konstanz der Farblösung.
3. In der Ungültigkeit des BEER'schen Gesetzes.

Die diesbezüglichen Versuche ergaben folgendes Bild:

Ad 1. Verschiedene Mengen von Säuren wurden zu ein und demselben Zentrifugat hinzugegeben, ohne daß sich die Ablesewerte änderten.

Ad 2. Die Farbintensität (Extinktion) der Lösungen erreichte innerhalb 10 Minuten nach der Herstellung ein Maximum, welches durch mindestens zwei Stunden konstant blieb.

Ad 3. Von ein und demselben Zentrifugat wurden 2, 4 und 6 ccm

Lösung zur Färbung verwendet, entsprechend angesäuert, wie oben gefärbt und gemessen. Die negativen Logarithmen (Extinktionswerte) der Ablesungen waren direkt proportional mit dem Chromatgehalt. Somit war auch die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes bewiesen.

Es wurde dann zur Fällung des überschüssigen $BaCrO_4$ statt des $Ca(OH)_2$ 1 ccm einer Ammoniaklösung (1 : 3) benutzt, wobei das Gesamtvolumen immer dasselbe blieb. Mit einer Reihe von Lösungen wurden Messungen durchgeführt; die negativen Logarithmen der Durchlässigkeit ergaben eine Gerade. Spätere Messungen an neu hergestellten Farblösungen ergaben wieder andere Werte.

Aus diesen Tatsachen folgte, daß die beobachteten Unregelmäßigkeiten nicht auf die Reaktion Diphenylcarbazid-Chromsäure, sondern nur auf die Herstellung der Lösung (Zentrifugat) zurückzuführen waren. Wenn man nämlich für die Farblösung eine frisch hergestellte, bezw. streng verschlossen gehaltene Ammoniaklösung verwendete, waren die einmal gefundenen Werte unter gleichen Bedingungen immer wieder zu erhalten. Ihre mangelnde Reproduzierbarkeit, die wir eingangs feststellten, hatte ihren Grund darin, daß das Calciumhydroxyd (Messerspitze!), bezw. später die Ammoniaklösung, die aus einer Bürette abgelassen wurde, Kohlensäure aus der Luft absorbiert hatten, welche dann beim Alkalisieren der Lösung möglicherweise unter Bildung von $BaCO_3$ und freier Chromsäure das Resultat verfälschen konnte. Wir haben deshalb eine Ammoniaklösung hergestellt, die auf drei Teile Wasser einen Teil konzentrierten Ammoniaks ($d = 0{,}903$) enthielt. Zu je 100 ccm dieser Ammoniaklösung wurden noch etwa 0,25 g ungelöschten, chemisch reinen Kalkes (pro analysi) zugegeben. Die Lösung ist haltbar, muß aber gut verschlossen aufbewahrt und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt werden. Es ist unbedingt notwendig diese Lösung zur Fällung immer frisch der Vorratsflasche zu entnehmen, wobei es empfehlenswert ist, den klaren, nach Absetzen des Kalkes überstehenden Teil der Flüssigkeit zu verwenden.

Es schien uns auch vorteilhafter, das Diphenylcarbazidreagens abzuändern, indem wir es nicht in Eisessig, sondern einfach in Alkohol lösten und dieses dem alkalischen Zentrifugat zufügten. Die Lösung färbte sich orangerot. Durch Zugabe von Schwefelsäure verschwindet die durch das alkalische Diphenylcarbazid hervorge-

rufene Rotfärbung, und bei Anwesenheit von Chromat bleibt eine blauviolette Färbung bestehen. So zeigte sich auch, daß die Kompensationsflüssigkeit nur schwach rosa gefärbt bleibt, während sie vorher viel intensiver gefärbt war.

Zwecks Aufstellung einer typischen Farbkurve und der notwendigen Eichkurven wurde eine Kaliumsulfatlösung hergestellt, indem wir 0,8883 g getrockneten K_2SO_4 pro analysi Merck in 1000 ccm Wasser lösten (1 ccm entspricht 0,5 mg H_2SO_4). 20 ccm dieser Lösung wurden dann auf 100 ccm aufgefüllt, so daß davon 1 ccm 0,1 mg H_2SO_4 entsprach. Wechselnde Mengen dieser Lösungen wurden in je ein Zentrifugengläschen abpipettiert, mit 5 ccm Bariumchromatlösung versetzt und 15 bis 20 Minuten lang stehengelassen. Dann wurde 1 ccm Ammoniaklösung[3] hinzugefügt, auf 10 ccm aufgefüllt, mit einem Glasstabe gut durchgemischt und zentrifugiert. Ebenso wurde die Kompensationsflüssigkeit hergestellt, nur daß man statt der Sulfatlösung destilliertes Wasser verwendete. In je ein Kölbchen von 25 ccm Inhalt gaben wir nun 2 ccm der abzentrifugierten Lösung, bezw. Kompensationsflüssigkeit, versetzten sie mit je 2 ccm Diphenylcarbazidreagens und füllten mit n/10 H_2SO_4 bis zur Marke auf. Nach guter Durchmischung wurden die Lösungen noch etwa 8 bis 10 Minuten stehengelassen und dann bei einer Schichtdicke von 5 mm gegeneinander gemessen. Eine Lösung, die 0,2 mg H_2SO_4 in der Ausgangslösung enthielt, wurde unter Vorschaltung sämtlicher S-Filter gemessen. Der typischen Farbkurve, die in Abbildung 1 wiedergegeben ist, kann entnommen werden, daß das Filter S 53 für die Messung am geeignetsten ist.

Die Prüfung des BEER'schen Gesetzes ergab eine Gerade in einem Koordinatensystem (Abb. 2), dessen Abszisse den Gehalt an H_2SO_4, und zwar von 0 bis 0,6 mg, und dessen Ordinate die negativen Logarithmen der Durchlässigkeit (die „Extinktion") graphisch festhalten. Diese Gerade dient gleichzeitig als Eichkurve und ist durch Werte belegt, die den Mittelwert von mindestens je 10, fast durchaus aber 20 Messungen angeben. Abbildung 3 stellt die Eichkurve dar, bei der direkt die Ablesungen D in Prozenten angegeben sind.

[3] Um Wiederholungen zu vermeiden, sind die notwendigen Reagenzien bei der eigentlichen Arbeitsvorschrift auf S. 326 angeführt und beschrieben.

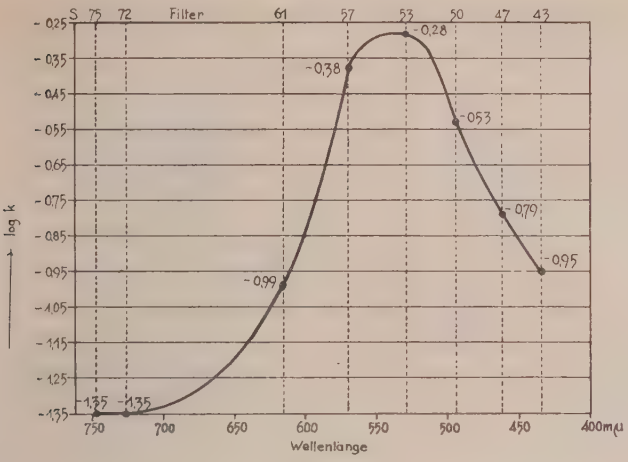


Abbildung 1.

Typische Farbkurve einer mit Diphenylcarbazid gefärbten Chromsäurelösung, die einem Gehalt von 0,2 mg H_2SO_4 entspricht.
Gemessen gegen Kompensationsflüssigkeit.

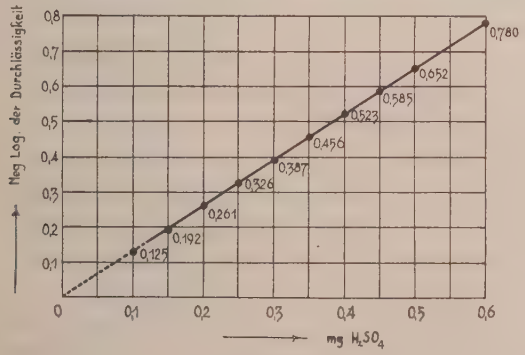


Abbildung 2.

Eichkurve der negativen Logarithmen der Durchlässigkeit mit Diphenylcarbazid gefärbter Chromsäurelösungen, die einem Gehalt von 0 bis 0,6 mg H_2SO_4 entsprechen.

Schichtdicke 5 mm. Filter S 53.

Gemessen gegen Kompensationsflüssigkeit.

Folgende Vorschrift ist also bei der stufenphotometrischen Bestimmung der Sulfate im Wasser zu beachten.

An Reagenzien sind erforderlich:

1. 10%ige Natriumhydroxydlösung.
2. Konzentrierte Salzsäure.
3. $BaCrO_4$-Lösung. 1,2670 g $BaCrO_4$ $\left(\frac{m}{200}\right)$ werden in 100 ccm n-HCl aufgelöst und bis auf 1000 ccm mit Wasser aufgefüllt.

Das $BaCrO_4$ stellt man am besten selbst dar. 25,5 g Bariumacetat werden in etwa 300 ccm Wasser aufgelöst, bis zur schwach sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt, bis zum Sieden erhitzt und mit einer heißen Ammonchromatlösung, die etwa 16,0 g in 300 ccm enthält, gefällt. Man läßt erkalten, filtriert und wäscht mit Wasser aus, bis ungefähr 2 bis 3 ccm des Filtrats mit neutraler Silbernitratlösung kaum noch eine rotbräunliche Färbung geben. Nun trocknet man den Niederschlag im Trockenschrank bei 120°.

4. Ammoniaklösung: 1 Teil Ammoniak (d = 0,903) + 3 Teile Wasser. Zu je 100 ccm dieser Lösung werden noch etwa 0.25 g ungelöschten, chemisch reinen Kalkes (pro analysi) zugegeben. Die Lösung muß gut verschlossen aufbewahrt werden.

5. Diphenylcarbazidreagens. 0,5 g Diphenylcarbazid (Merck) werden in der Wärme in etwa 30 ccm 96%igem Alkohol aufgelöst,

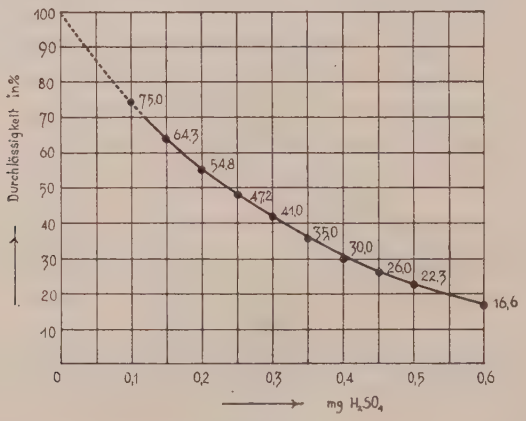


Abbildung 3.

Eichkurve der direkten Ablesewerte der Durchlässigkeit mit Diphenylcarbazid gefärbter Chromsäurelösungen, die einem Gehalt von 0 bis 0,6 mg H_2SO_4 entsprechen.

Schichtdicke 5 mm. Filter S 53.

Gemessen gegen Kompensationsflüssigkeit.

abkühlen gelassen und auf 50 ccm mit 96%igem Alkohol aufgefüllt.

6. Etwa n/10 H_2SO_4.

100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden zwecks Abscheidung des Eisens mit 1 ccm 10% Natriumhydroxydlösung versetzt, wobei auch die Härtebildner ausfallen. Um das Ausflocken des etwa vorhandenen Eisens, das zuerst kolloid gelöst bleibt (Hydrosolform), zu beschleunigen, wird zum Sieden erhitzt. Von dem sich bildenden Niederschlage wird abfiltriert und das Filtrat zusammen mit dem Waschwasser mit etwa 0,3 ccm konz. HCl bis zur sauren Reaktion versetzt. Je nach dem Ergebnisse der qualitativen Untersuchung dampft man soweit ein, daß die Lösung wieder auf 100, bezw. nur auf 50 ccm aufgefüllt werden kann[4]. Von der aufgefüllten Lösung werden 1 oder 2 ccm in ein 15 ccm fassendes Zentrifugenglas genau pipettiert, mit 5 ccm der salzsauren Bariumchromatlösung (3.) versetzt und bis zur beginnenden Sedimentation etwa 15 bis 20 Minuten stehengelassen. In ein anderes Zentrifugenglas werden zwecks Herstellung der Kompensationslösung nur 5 ccm derselben Bariumchromatlösung pipettiert.

Dann werden die beiden Zentrifugengläser mit je 1 ccm der Ammoniaklösung (4.) versetzt, durch Zufügen von destilliertem Wasser auf ein Volumen von 10 ccm gebracht, mit einem Glasstabe tüchtig gemischt und zirka zwei bis drei Minuten zentrifugiert. Von den klaren Lösungen (Probe und Kompensationsflüssigkeit) werden je 2 ccm in je einen 25-ccm-Kolben genau pipettiert, mit 2 ccm Diphenylcarbazidreagens versetzt, bis zur Marke mit n/10 H_2SO_4 aufgefüllt, gemischt und nach etwa 10 Minuten gemessen. Die Probe wird gegen die Kompensationsflüssigkeit mit einer Schichtdicke von 5 mm bei Vorschaltung des Filters S 53 gemessen.

Das Resultat wird den Eichkurven in Abb. 2 und 3, bezw. der Tabelle I entnommen. Es ergibt den Gehalt an H_2SO_4 im unverdünnten, bezw. doppelt verdünnten Wasser, und zwar in Milligramm pro 1 oder 2 ccm, je nach verwendeter Menge des Wassers.

Wenn der Ablesewert größer als 70 ist, so werden, um einen etwa möglichen Fehler zu vermeiden, nicht 1 oder 2, sondern 3 bis 4 ccm Wasser in das Zentrifugengläschen pipettiert und wie oben verfahren.

[4] Bei einem Wasser, das mehr als 500 mg H_2SO_4 enthält, wird sich das Eindampfen erübrigen und das Filtrat gleich auf 200 ccm aufgefüllt.

Tabelle I.

Aufstellung der den Trommelwerten (D) entsprechenden H_2SO_4-Mengen (A) in mg der vorschriftsmäßig hergestellten Farblösung bei einer Schichtdicke von 5 mm unter Vorschaltung des Filters S 53.
Gemessen gegen Kompensationsflüssigkeit.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2,0	1,306	5,8	0,951	9,6	0,783	13,4	0,671	17,2	0,588
2,1	1,291	5,9	0,945	9,7	0,779	13,5	0,669	17,3	0,586
2,2	1,275	6,0	0,940	9,8	0,776	13,6	0,666	17,4	0,584
2,3	1,260	6,1	0,935	9,9	0,772	13,7	0,664	17,5	0,582
2,4	1,246	6,2	0,929	10,0	0,769	13,8	0,662	17,6	0,580
2,5	1,232	6,3	0,924	10,1	0,766	13,9	0,659	17,7	0,578
2,6	1,219	6,4	0,918	10,2	0,763	14,0	0,657	17,8	0,577
2,7	1,207	6,5	0,913	10,3	0,759	14,1	0,654	17,9	0,575
2,8	1,196	6,6	0,908	10,4	0,756	14,2	0,652	18,0	0,573
2,9	1,183	6,7	0,903	10,5	0,753	14,3	0,650	18,1	0,571
3,0	1,172	6,8	0,898	10,6	0,750	14,4	0,647	18,2	0,569
3,1	1,161	6,9	0,893	10,7	0,747	14,5	0,645	18,3	0,567
3,2	1,150	7,0	0,888	10,8	0,743	14,6	0,643	18,4	0,565
3,3	1,139	7,1	0,884	10,9	0,740	14,7	0,640	18,5	0,564
3,4	1,129	7,2	0,879	11,0	0,737	14,8	0,638	18,6	0,562
3,5	1,120	7,3	0,875	11,1	0,734	14,9	0,636	18,7	0,560
3,6	1,111	7,4	0,870	11,2	0,731	15,0	0,634	18,8	0,558
3,7	1,101	7,5	0,865	11,3	0,728	15,1	0,631	18,9	0,556
3,8	1,092	7,6	0,861	11,4	0,725	15,2	0,629	19,0	0,555
3,9	1,084	7,7	0,856	11,5	0,722	15,3	0,627	19,1	0,553
4,0	1,075	7,8	0,852	11,6	0,720	15,4	0,625	19,2	0,551
4,1	1,067	7,9	0,848	11,7	0,717	15,5	0,623	19,3	0,550
4,2	1,059	8,0	0,844	11,8	0,714	15,6	0,621	19,4	0,548
4,3	1,051	8,1	0,839	11,9	0,711	15,7	0,618	19,5	0,546
4,4	1,043	8,2	0,835	12,0	0,708	15,8	0,616	19,6	0,544
4,5	1,036	8,3	0,832	12,1	0,705	15,9	0,614	19,7	0,543
4,6	1,029	8,4	0,828	12,2	0,703	16,0	0,612	19,8	0,541
4,7	1,022	8,5	0,824	12,3	0,700	16,1	0,610	19,9	0,539
4,8	1,015	8,6	0,819	12,4	0,697	16,2	0,608	20,0	0,538
4,9	1,008	8,7	0,816	12,5	0,695	16,3	0,606	20,2	0,534
5,0	1,001	8,8	0,812	12,6	0,692	16,4	0,604	20,4	0,531
5,1	0,994	8,9	0,808	12,7	0,689	16,5	0,602	20,6	0,528
5,2	0,988	9,0	0,805	12,8	0,687	16,6	0,600	20,8	0,524
5,3	0,981	9,1	0,801	12,9	0,684	16,7	0,598	21,0	0,521
5,4	0,975	9,2	0,797	13,0	0,682	16,8	0,596	21,2	0,518
5,5	0,969	9,3	0,793	13,1	0,679	16,9	0,594	21,4	0,515
5,6	0,963	9,4	0,790	13,2	0,676	17,0	0,592	21,6	0,512
5,7	0,957	9,5	0,786	13,3	0,674	17,1	0,590	21,8	0,509

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
22,0	0,506	27,8	0,428	33,6	0,364	39,4	0,311	53,0	0,212
22,2	0,503	28,0	0,425	33,8	0,362	39,6	0,309	53,5	0,209
22,4	0,500	28,2	0,423	34,0	0,360	39,8	0,308	54,0	0,206
22,6	0,497	28,4	0,420	34,2	0,358	40,0	0,306	54,5	0,203
22,8	0,494	28,6	0,418	34,4	0,356	40,5	0,302	55,0	0,200
23,0	0,491	28,8	0,416	34,6	0,354	41,0	0,298	55,5	0,197
23,2	0,488	29,0	0,413	34,8	0,353	41,5	0,294	56,0	0,194
23,4	0,485	29,2	0,411	35,0	0,351	42,0	0,290	56,5	0,191
23,6	0,482	29,4	0,409	35,2	0,349	42,5	0,286	57,0	0,188
23,8	0,479	29,6	0,407	35,4	0,347	43,0	0,282	57,5	0 185
24,0	0,477	29,8	0,404	35,6	0,345	43,5	0.278	58,0	0,182
24,2	0,474	30,0	0,402	35,8	0,343	44,0	0,274	58,5	0,179
24,4	0,471	30,2	0,400	36,0	0,341	44,5	0,270	59,0	0,176
24,6	0,468	30,4	0,398	36,2	0,339	45,0	0,267	59,5	0,173
24,8	0,466	30,6	0,396	36,4	0,338	45,5	0,263	60,0	0,171
25,0	0,463	30,8	0,393	36,6	0,336	46,0	0,259	61,0	0,165
25,2	0,460	31,0	0,391	36,8	0,334	46,5	0,256	62,0	0,160
25,4	0,458	31,2	0,389	37,0	0,332	47,0	0,252	63,0	0,154
25,6	0,455	31,4	0,387	37,2	0,330	47,5	0,249	64,0	0,149
25,8	0,453	31,6	0,385	37,4	0,328	48,0	0,245	65,0	0,144
26,0	0,450	31,8	0,383	37,6	0,327	48,5	0,242	66,0	0,139
26,2	0,447	32,0	0,381	37,8	0,325	49,0	0,238	67,0	0,134
26,4	0,445	32,2	0,379	38,0	0,323	49,5	0,235	68,0	0,129
26,6	0,442	32,4	0,376	38,2	0,321	50,0	0,231	69,0	0,124
26,8	0,440	32,6	0,374	38,4	0,320	50,5	0,228	70,0	0,119
27,0	0,437	32,8	0,372	38,6	0,318	51,0	0,225		
27,2	0,435	33,0	0,370	38,8	0,316	51,5	0,222		
27,4	0,432	33,2	0,368	39,0	0,314	52,0	0.218		
27,6	0,430	33,4	0,366	39,2	0,313	52,5	0,215		

Die Tabelle II zeigt die Resultate einer Reihe von H_2SO_4-Bestimmungen in Lösungen, die aus einer Mischung von chemisch reiner Schwefelsäure und K_2SO_4 bestehen.

Tabelle III enthält Schwefelsäureanalysen in natürlichem Wasser, die sowohl gravimetrisch als auch stufenphotometrisch durchgeführt wurden.

Zusätzlich sei noch bemerkt, daß in einer jüngst veröffentlichten Arbeit[5] von einer starken Absorption der CrO_4-Ionen bei der Sulfatbestimmung im Kaliumsulfat gesprochen wird, welche dann allzu niedrige Resultate bedingen soll. Obwohl wir bei der Aufstellung der

[5] Ph. Photiadis, Ztschr. analyt. Chem., **91**, 173 (1932); siehe speziell S. 179.

Tabelle II.

Lösung	H_2SO_4 in mg		Differenz in %
	vorhanden	gefunden	
1	0,098	0,097	— 1,1
2	0,196	0,192	— 2,0
3	0,196	0,196	0
4	0,148	0,144	— 2,7
5	0,490	0,494	+ 0,8
6	0,294	0,289	— 1,7
7	0,196	0,197	+ 0,5
8	0,392	0,398	+ 1,5
9	0,100	0,095	— 5,0
10	0,294	0,294	0
11	0,349	0,351	+ 0,5
12	0,392	0,398	+ 1,5

Tabelle III.

	Gefunden mg H_2SO_4 in 1000 ccm H_2O	
	gravimetrisch	stufenphotometrisch
Leitungswasser	44,5	45,5 45,1
Brunnenwasser	314,6	308,6 311,1

Eichkurven auch eine K_2SO_4-Lösung verwendeten, konnten wir die oberwähnte Feststellung nicht bestätigen, so daß wohl anzunehmen ist, daß in dem von uns bearbeiteten Konzentrationsbereich jene Fehlerquelle noch nicht in Betracht kommt. Beweisend sind nicht nur die Kontrollmessungen an Schwefelsäurelösungen, sondern auch die Tatsache, daß die Konzentration der Extinktion proportional ist. Wäre nämlich die von PH. PHOTIADIS angegebene Tatsache auch für unser Gebiet maßgebend, so hätten wir in Abbildung 2 nicht eine Gerade, sondern eine abgebogene Kurve experimentell feststellen müssen.

Zusammenfassung.

Es wird eine quantitative stufenphotometrische Methode zur Bestimmung der Sulfate im Wasser angegeben.

Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers.

Von

Carl Urbach.

Aus dem Physilologischen Institut der Deutschen Universität in Prag.

(Eingelangt am 11. November 1933.)

XI. Mitteilung.

QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES BLEIS.

Kleine Bleimengen im Leitungswasser werden in der Regel derart kolorimetrisch bestimmt, daß man die gelbbraune Färbung vergleicht, die beim Versetzen einer bleihaltigen Lösung mit Schwefelwasserstoff entsteht. Da die Reaktion sowohl in saurem als auch in alkalischem Milieu vor sich geht, wurde in Anlehnung an M. Siegfried und W. Pozzi[1] versucht, in Gegenwart von Salzsäure zu arbeiten. Es war jedoch nicht möglich, konstante Farbintensitätswerte zu erhalten, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die Konzentration einer Schwefelwasserstofflösung doch nicht unverändert bleibt und die Verluste an H_2S eine Verschiebung des Gleichgewichtes $Pb^{\cdot\cdot} + S^{\prime\prime} \rightleftarrows PbS$ verursachen. Mit Hilfe des einfachen Kolorimeters können trotzdem brauchbare Werte erhalten werden, da die Vergleichs- und Probelösung mit demselben Schwefelwasserstoffwasser behandelt wird; bei Verwendung des Stufenphotometers aber müssen die Bedingungen, welche zur Färbung führen und unter welchen diese überhaupt zustande kommt, immer die gleichen sein, da gegen optisch reines Wasser gemessen wird.

[1] Biochem. Ztschr., **61**, 149 (1914).

Dagegen ist in alkalischer Lösung die Sulfidionenkonzentration und damit auch die PbS-Konzentration konstant. Man kann dann auch die Sulfidionenkonzentration hinreichend vergrößern und dadurch für die im Wasser etwa vorhandene Bleimenge einen genügenden Überschuß sichern, so daß die PbS-Bildung quantitativ vor sich geht. J. H. Yoe[2] empfiehlt K_2S zu verwenden. Da aber das käufliche K_2S[3] weder in ausreichend reiner Form noch mit einem bekannten Gehalt an K_2S zu beschaffen war, wurde es durch Na_2S ersetzt.

Zwecks Aufstellung der typischen Farbkurve wurde eine gefärbte $Pb(NO_3)_2$-Lösung, die 0,55 mg Pb enthielt, verwendet und folgendermaßen verfahren: 5,5 ccm einer Bleinitratlösung von 0,1 mg Pb-Gehalt pro ccm wurden in einem 25-ccm-Meßkolben mit 1 ccm einer 1%igen Gummi-arabicum-Lösung versetzt; 6 ccm einer 15%igen $Na_2S \cdot 9\,H_2O$-Lösung dazugegeben und auf 25 ccm aufgefüllt. Die braungelbe Lösung wurde unter Vorschaltung sämtlicher Filter bei einer Schichtdicke von 10 mm gegen Wasser ge-

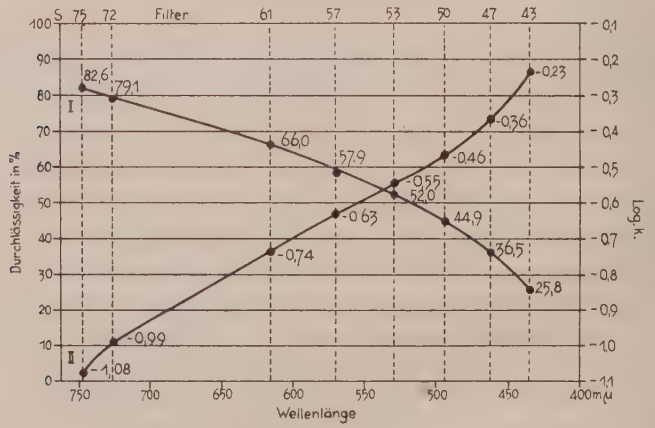


Abbildung 1.

Typische Farbkurve einer gefärbten Pb-Lösung, die 0,55 mg Pb pro 25 ccm enthält. Gemessen gegen H_2O.

[2] Photometric Chemical Analysis, I, 253, London (1928).

[3] Das K_2S-Präparat (Merck, pro analysi, Mit Garantieschein) trug den Vermerk: 44% Mindestgehalt K_2S. Der tatsächliche Gehalt betrug 60% K_2S (gravimetrisch bestimmt).

messen, wobei sich das in Abb. 1 wiedergegebene Bild ergab. Der Kurve ist zu entnehmen, daß das Filter S 43 für die Messung am besten geeignet ist. Die Prüfung des BEER'schen Gesetzes ergab in einem Koordinatennetz, dessen Abszisse steigende Mengen von Blei und dessen Ordinate die Extinktionskoeffizienten darstellten, eine Gerade. Die Eichkurven in Abb. 2 und 3 zeigen in

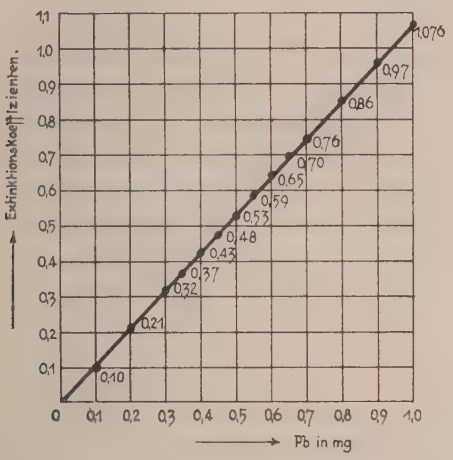


Abbildung 2.

Eichkurve der Extinktionskoeffizienten einer vorschriftsmäßig gefärbten Pb-Lösung, die pro 25 ccm steigende Mengen von Pb enthält.

Filter S 43. Gemessen gegen H_2O.

graphischer Darstellung die Extinktionskoeffizienten, beziehungsweise direkten Ablesewerte für gefärbte Pb-Lösungen, welche steigende Bleimengen (0 bis 1 mg), 1 ccm einer 1%igen Gummi-arabicum-Lösung und 6 ccm einer 15%igen Lösung von $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ pro 25 ccm enthalten.

Mit der Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes ist bekanntlich die Ermittlung einer gesuchten Konzentration auch auf dem Wege der Rechnung möglich, wenn einmal die Extinktion für eine Konzentration bestimmt ist. Diese beträgt für eine Lösung, welche pro 25 ccm 0,5 mg Blei, 1 ccm einer 1%igen Gummi-arabicum-Lösung und 6 ccm einer 15%igen Lösung von $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ enthält,

bei Vorschaltung des Filters S 43 0,535. Für den Fall, daß man die zu ermittelnden Werte weder graphisch noch rechnerisch erfassen will, kann man Tabellen benützen, die eine direkte Entnahme des gesuchten Bleigehaltes nach einmal erhaltenem Ablesewert ermöglichen.

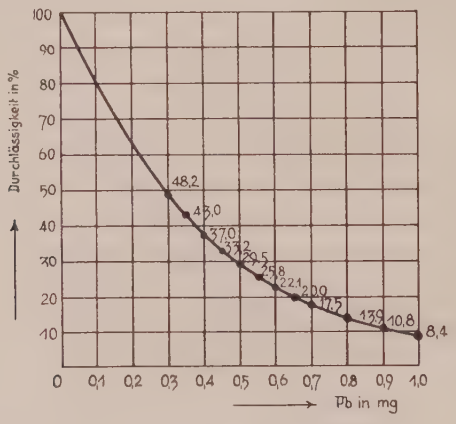


Abbildung 3.

Eichkurve der direkten Ablesewerte einer vorschriftsmäßig gefärbten Pb-Lösung, die pro 25 ccm steigende Mengen Pb enthält.

Filter S 43. Gemessen gegen H_2O.

Schichtdicke 10 mm.

Folgende Vorschrift ist also bei der stufenphotometrischen Bestimmung von Blei einzuhalten:

Notwendige Reagenzien:

1. Salzsäure pro analysi.
2. 20%ige Natronlauge.
3. 1%ige Gummi-arabicum-Lösung.
4. 15%ige $Na_2S \cdot 9\,H_2O$-Lösung.

Ad 2. 20 g NaOH (chemisch rein) werden im Wasser gelöst, abgekühlt und die Lösung mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt.

Ad 3. 1 g Gummi arabicum wird mit ein wenig Wasser in einen 100 ccm fassenden Meßkolben gebracht und nach Auflösung bis zur Marke aufgefüllt. Ist die Lösung trüb, so wird filtriert.

Ad 4. 15 g $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ (Merck, pro analysi) werden in Wasser gelöst und auf ein Volumen von 100 ccm gebracht. Die Einwage muß zwar nicht genau sein, darf aber nicht 15 g unterschreiten. Es empfiehlt sich sogar, etwas mehr als 15 g einzuwiegen, da das Salz hygroskopisch ist und deshalb ein größeres Gewicht aufweist, als dem $Na_2S \cdot 9\,H_2O$-Gehalt entspricht.

Wenn die $Na_2S \cdot 9\,H_2O$-Lösung nicht ganz farblos ist und eine Gelbfärbung aufweist, wird sie über Nacht stehengelassen, wobei die Gelbfärbung verschwindet.

Sind die Reagenzien, wie oben geschildert, vorbereitet, so dampft man etwa 1 bis 2 Liter Wasser unter Zusatz von HCl bis zur sauren Reaktion (Methylorange) auf zirka 30 ccm ein. Etwa 5 ccm 20%iger heißer NaOH werden nach Neutralisieren mit derselben Natronlauge zu der noch warmen Probe zugegeben, umgeschüttelt und 1—2 Stunden stehengelassen. Der sich absetzende Niederschlag wird filtriert und das Filtrat in einen 100-ccm-Meßkolben aufgefangen. Nach gründlichem Waschen des Filters mit NaOH-haltigem heißen H_2O wird bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. 15 ccm dieser Lösung werden zur Färbung verwendet, indem man sie in ein 25 ccm fassendes Meßkölbchen gibt, mit 1 ccm Gummi-arabicum-Lösung und 6 ccm Natriumsulfidlösung versetzt und bis zur Marke auffüllt, wobei beachtet sei, daß das Natriumsulfid in einem zugefügt werden soll. Die braungelb gefärbte Flüssigkeit wird unter Vorschaltung des Filters S 43 bei einer Schichtdicke von 30 mm gegen H_2O, bezw. falls das Filtrat gelb gefärbt war, gegen eine Vergleichslösung, die aus 15 ccm des Filtrats, verdünnt auf 25 ccm besteht, gemessen. Der erhaltene Ablesewert ist dann in der Eichkurve, bezw. in der Tabelle I aufzusuchen und ermöglicht die Ermittlung des gesuchten Bleigehaltes der Probe.

Bei weichem Wasser, also bei einem geringeren (durch NaOH bewirkten) Niederschlag, wird mit weniger Wasser gewaschen. Das Filtrat wird dann nicht in einen 100 ccm, sondern in einen 50 ccm fassenden Meßkolben aufgefangen und zur Marke aufgefüllt. Bei sehr geringem Gehalt an Pb ist dies auch deshalb vorteilhaft, weil dann die zur Färbung gelangende Flüssigkeit konzentrierter an Pb wird, was für die Messung günstiger ist. In diesem Falle wird der der Ablesung entsprechende Wert der Tabelle II entnommen.

Tabelle I.

Aufstellung der den Trommelablesewerten entsprechenden Bleimengen in Milligramm für die Gesamtmenge der vorschriftsmäßig (Auffüllen des Filtrates auf 100 ccm) behandelten Probe bei einer Schichtdicke von 30 mm unter Vorschaltung des Filters S 43.

D = Trommelablesewert. A = Pb in Milligramm.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2,0	3,527	5,7	2,580	9,4	2,127	13,1	1,833	16,8	1,607
2,1	3,473	5,8	2,567	9,5	2,120	13,2	1,827	16,9	1,600
2,2	3,440	5,9	2,553	9,6	2,113	13,3	1,820	17,0	1,593
2,3	3,400	6,0	2,533	9,7	2,100	13,4	1,813	17,1	1,593
2,4	3,360	6,1	2,520	9,8	2,093	13,5	1,807	17,2	1,587
2,5	3,327	6,2	2,507	9,9	2,087	13,6	1,800	17,3	1,580
2,6	3,287	6,3	2,493	10,0	2,073	13,7	1,793	17,4	1,573
2,7	3,253	6,4	2,480	10,1	2,067	13,8	1,787	17,5	1,573
2,8	3,220	6,5	2,460	10,2	2,060	13,9	1,780	17,6	1,567
2,9	3,193	6,6	2,447	10,3	2,047	14,0	1,773	17,7	1,560
3,0	3,160	6,7	2,433	10,4	2,040	14,1	1,767	17,8	1,553
3,1	3,127	6,8	2,420	10,5	2,033	14,2	1,760	17,9	1,553
3,2	3,100	6,9	2,407	10,6	2,020	14,3	1,753	18,0	1,547
3,3	3,073	7,0	2,393	10,7	2,013	14,4	1,747	18,1	1,540
3,4	3,047	7,1	2,387	10,8	2,007	14,5	1,740	18,2	1,533
3,5	3,020	7,2	2,373	10,9	1,993	14,6	1,733	18,3	1,527
3,6	2,993	7,3	2,360	11,0	1,987	14,7	1,727	18,4	1,527
3,7	2,967	7,4	2,347	11,1	1,980	14,8	1,720	18,5	1,520
3,8	2,947	7,5	2,333	11,2	1,973	14,9	1,713	18,6	1,513
3,9	2,927	7,6	2,320	11,3	1,967	15,0	1,707	18,7	1,513
4,0	2,900	7,7	2,307	11,4	1,960	15,1	1,707	18,8	1,507
4,1	2,880	7,8	2,293	11,5	1,947	15,2	1,700	18,9	1,500
4,2	2,860	7,9	2,287	11,6	1,940	15,3	1,693	19,0	1,500
4,3	2,833	8,0	2,273	11,7	1,933	15,4	1,687	19,1	1,493
4,4	2,813	8,1	2,260	11,8	1,927	15,5	1,680	19,2	1,487
4,5	2,793	8,2	2,253	11,9	1,920	15,6	1,673	19,3	1,480
4,6	2,773	8,3	2,540	12,0	1,913	15,7	1,667	19,4	1,480
4,7	2,753	8,4	2,233	12,1	1,907	15,8	1,660	19,5	1,473
4,8	2,740	8,5	2,220	12,2	1,893	15,9	1,660	19,6	1,467
4,9	2,720	8,6	2,207	12,3	1,887	16,0	1,653	19,7	1,460
5,0	2,700	8,7	2,200	12,4	1,880	16,1	1,647	19,8	1,460
5,1	2,680	8,8	2,193	12,5	1,873	16,2	1,640	19,9	1,453
5,2	2,660	8,9	2,180	12,6	1,867	16,3	1,633	20,0	1,453
5,3	2,647	9,0	2,173	12,7	1,860	16,4	1,627	20,2	1,440
5,4	2,633	9,1	2,160	12,8	1,853	16,5	1,620	20,4	1,433
5,5	2,613	9,2	2,147	12,9	1,847	16,6	1,620	20,6	1,427
5,6	2,593	9,3	2,140	13,0	1,840	16,7	1,613	20,8	1,413

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
21,0	1,407	28,2	1,140	35,4	0,933	46,5	0,693	69,0	0,333
21,2	1,393	28,4	1,133	35,6	0,927	47,0	0,680	70,0	0,320
21,4	1,387	28,6	1,127	35,8	0,927	47,5	0,673	71,0	0,307
21,6	1,380	28,8	1,120	36,0	0,920	48,0	0,660	72,0	0,293
21,8	1,373	29,0	1,113	36,2	0,913	48,5	0,653	73,0	0,287
22,0	1,367	29,2	1,107	36,4	0,913	49,0	0,640	74,0	0,273
22,2	1,353	29,4	1,100	36,6	0,907	49,5	0,633	75,0	0,260
22,4	1,347	29,6	1,100	36,8	0,900	50,0	0,627	76,0	0,247
22,6	1,340	29,8	1,093	37,0	0,893	50,5	0,613	77,0	0,233
22,8	1,333	30,0	1,087	37,2	0,893	51,0	0,607	78,0	0,227
23,0	1,327	30,2	1,080	37,4	0,887	51,5	0,593	79,0	0,213
23,2	1,320	30,4	1,073	37,6	0,880	52,0	0,587	80,0	0,200
23,4	1,307	30,6	1,067	37,8	0,880	52,5	0,580	81,0	0,187
23,6	1,300	30,8	1,060	38,0	0,873	53,0	0,573	82,0	0,180
23,8	1,293	31,0	1,060	38,2	0,867	53,5	0,567	83,0	0,167
24,0	1,287	31,2	1,047	38,4	0,860	54,0	0,553	84,0	0,160
24,2	1,280	31,4	1,047	38,6	0,860	54,5	0,547	85,0	0,147
24,4	1,273	31,6	1,040	38,8	0,853	55,0	0,540	86,0	0,133
24,6	1,260	31,8	1,033	39,0	0,847	55,5	0,527	87,0	0,127
24,8	1,253	32,0	1,027	39,2	0,847	56,0	0,520	88,0	0,113
25,0	1,247	32,2	1,020	39,4	0,840	56,5	0,513	89,0	0,107
25,2	1,240	32,4	1,013	39,6	0,833	57,0	0,507	90,0	0,093
25,4	1,233	32,6	1,013	39,8	0,833	57,5	0,500	91,0	0,087
25,6	1,227	32,8	1,007	40,0	0,827	58,0	0,493	92,0	0,073
25,8	1,220	33,0	1,000	40,5	0,813	58,5	0,480	93,0	0,060
26,0	1,213	33,2	0,993	41,0	0,800	59,0	0,473	94,0	0,053
26,2	1,207	33,4	0,987	41,5	0,793	59,5	0,467	95,0	0,047
26,4	1,200	33,6	0,980	42,0	0,780	60,0	0,460	96,0	0,040
26,6	1,193	33,8	0,980	42,5	0,773	61,0	0,447	97,0	0,027
26,8	1,187	34,0	0,973	43,0	0,760	62,0	0,433	98,0	0,020
27,0	1,180	34,2	0,967	43,5	0,753	63,0	0,413	99,0	0,007
27,2	1,173	34,4	0,960	44,0	0,740	64,0	0,400	100,0	0,000
27,4	1,167	34,6	0,960	44,5	0,727	65,0	0,387		
27,6	1,160	34,8	0,953	45,0	0,720	66,0	0,373		
27,8	1,153	35,0	0,947	45,5	0,707	67,0	0,360		
28,0	1,147	35,2	0,940	46,0	0,700	68,0	0,347		

Tafel II.

Aufstellung der den Trommelablesewerten entsprechenden Bleimengen in Milligramm für die Gesamtmenge der vorschriftsmäßig (Auffüllen des Filtrates auf 50 ccm) behandelten Probe bei einer Schichtdicke von 30 mm unter Vorschaltung des Filters S 43.

D = Trommelablesewert. A = Pb in Milligramm.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2,0	1,763	5,7	1,290	9,4	1,063	13,1	0,917	16,8	0,803
2,1	1,737	5,8	1,283	9,5	1,060	13,2	0,913	16,9	0,800
2,2	1,720	5,9	1,277	9,6	1,057	13,3	0,910	17,0	0,797
2,3	1,700	6,0	1,267	9,7	1,050	13,4	0,907	17,1	0,797
2,4	1,680	6,1	1,260	9,8	1,047	13,5	0,903	17,2	0,793
2,5	1,663	6,2	1,253	9,9	1,043	13,6	0,900	17,3	0,790
2,6	1,642	6,3	1,247	10,0	1,037	13,7	0,897	17,4	0,787
2,7	1,627	6,4	1,240	10,1	1,033	13,8	0,893	17,5	0,787
2,8	1,610	6,5	1,230	10,2	1,030	13,9	0,890	17,6	0,783
2,9	1,597	6,6	1,223	10,3	1,023	14,0	0,887	17,7	0,780
3,0	1,580	6,7	1,217	10,4	1,020	14,1	0,883	17,8	0,777
3,1	1,563	6,8	1,210	10,5	1,017	14,2	0,880	17,9	0,777
3,2	1,550	6,9	1,203	10,6	1,010	14,3	0,877	18,0	0,773
3,3	1,537	7,0	1,197	10,7	1,007	14,4	0,873	18,1	0,770
3,4	1,523	7,1	1,193	10,8	1,003	14,5	0,870	18,2	0,767
3,5	1,510	7,2	1,187	10,9	0,997	14,6	0,867	18,3	0,763
3,6	1,497	7,3	1,180	11,0	0,993	14,7	0,863	18,4	0,763
3,7	1,483	7,4	1,173	11,1	0,990	14,8	0,860	18,5	0,760
3,8	1,473	7,5	1,167	11,2	0,987	14,9	0,857	18,6	0,757
3,9	1,463	7,6	1,160	11,3	0,983	15,0	0,853	18,7	0,757
4,0	1,450	7,7	1,153	11,4	0,980	15,1	0,853	18,8	0,753
4,1	1,440	7,8	1,147	11,5	0,973	15,2	0,850	18,9	0,750
4,2	1,430	7,9	1,143	11,6	0,970	15,3	0,847	19,0	0,750
4,3	1,417	8,0	1,137	11,7	0,967	15,4	0,843	19,1	0,747
4,4	1,407	8,1	1,130	11,8	0,963	15,5	0,840	19,2	0,743
4,5	1,397	8,2	1,127	11,9	0,960	15,6	0,837	19,3	0,740
4,6	1,387	8,3	1,120	12,0	0,957	15,7	0,833	19,4	0,740
4,7	1,377	8,4	1,117	12,1	0,953	15,8	0,830	19,5	0,737
4,8	1,370	8,5	1,110	12,2	0,947	15,9	0,830	19,6	0,733
4,9	1,360	8,6	1,103	12,3	0,943	16,0	0,827	19,7	0,730
5,0	1,350	8,7	1,100	12,4	0,940	16,1	0,823	19,8	0,730
5,1	1,340	8,8	1,097	12,5	0,937	16,2	0,820	19,9	0,727
5,2	1,330	8,9	1,090	12,6	0,933	16,3	0,817	20,0	0,727
5,3	1,323	9,0	1,087	12,7	0,930	16,4	0,813	20,2	0,720
5,4	1,317	9,1	1.080	12,8	0,927	16,5	0,810	20,4	0,717
5,5	1,307	9,2	1,073	12,9	0,923	16,6	0,810	20,6	0,713
5,6	1,297	9,3	1,070	13.0	0,920	16,7	0,807	20,8	0,707

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
21,0	0,703	28,2	0,570	35,4	0,467	46,5	0,347	69,0	0,167
21,2	0,697	28,4	0,567	35,6	0,463	47,0	0,340	70,0	0,160
21,4	0,693	28,6	0,563	35,8	0,463	47,5	0,337	71,0	0,153
21,6	0,690	28,8	0,560	36,0	0,460	48,0	0,330	72,0	0,147
21,8	0,687	29,0	0,557	36,2	0,457	48,5	0,327	73,0	0,143
22,0	0,683	29,2	0,553	36,4	0,457	49,0	0,320	74,0	0,137
22,2	0,677	29,4	0,550	36,6	0,453	49,5	0,317	75,0	0,130
22,4	0,673	29,6	0,550	36,8	0,450	50,0	0,313	76,0	0,123
22,6	0,670	29,8	0,547	37,0	0,447	50,5	0,307	77,0	0,117
22,8	0,667	30,0	0,543	37,2	0,447	51,0	0,303	78,0	0,113
23,0	0,663	30,2	0,540	37,4	0,443	51,5	0,297	79,0	0,107
23,2	0,660	30,4	0,537	37,6	0,440	52,0	0,293	80,0	0,100
23,4	0,653	30,6	0,533	37,8	0,440	52,5	0,290	81,0	0,093
23,6	0,650	30,8	0,530	38,0	0,437	53,0	0,287	82,0	0,090
23,8	0,647	31,0	0,530	38,2	0,433	53,5	0,283	83,0	0,083
24,0	0,643	31,2	0,523	38,4	0,430	54,0	0,277	84,0	0,080
24,2	0,640	31,4	0,523	38,6	0,430	54,5	0,273	85,0	0,073
24,4	0,637	31,6	0,520	38,8	0,427	55,0	0,270	86,0	0,067
24,6	0,630	31,8	0,517	39,0	0,423	55,5	0,263	87,0	0,063
24,8	0,627	32,0	0,513	39,2	0,423	56,0	0,260	88,0	0,057
25,0	0,623	32,2	0,510	39,4	0,420	56,5	0,257	89,0	0,053
25,2	0,620	32,4	0,507	39,6	0,417	57,0	0,253	90,0	0,047
25,4	0,617	32,6	0,507	39,8	0,417	57,5	0,250	91,0	0,043
25,6	0,613	32,8	0,503	40,0	0,413	58,0	0,247	92,0	0,037
25,8	0,610	33,0	0,500	40,5	0,407	58,5	0,240	93,0	0,030
26,0	0,607	33,2	0,497	41,0	0,400	59,0	0,237	94,0	0,027
26,2	0,603	33,4	0,493	41,5	0,397	59,5	0,233	95,0	0,023
26,4	0,600	33,6	0,490	42,0	0,390	60,0	0,230	96,0	0,020
26,6	0,597	33,8	0,490	42,5	0,387	61,0	0,223	97,0	0,013
26,8	0,593	34,0	0,487	43,0	0,380	62,0	0,217	98,0	0,010
27,0	0,590	34,2	0,483	43,5	0,377	63,0	0,207	99,0	0,003
27,2	0,587	34,4	0,480	44,0	0,370	64,0	0,200	100,0	0,000
27,4	0,583	34,6	0,480	44,5	0,363	65,0	0,193		
27,6	0,580	34,8	0,477	45,0	0,360	66,0	0,187		
27,8	0,577	35,0	0,473	45,5	0,353	67,0	0,180		
28,0	0,573	35,2	0,470	46,0	0,350	68,0	0,173		

Es sei noch hervorgehoben, daß das kolloidale Bleisulfid nicht lange haltbar ist und zur Ausflockung neigt. Zwar wird die Haltbarkeit durch Gummi arabicum als Schutzkolloid wesentlich erhöht, aber auch in Anwesenheit dieses Schutzkolloides nimmt die Beständigkeit des kolloidalen Bleisulfids mit seiner Konzentration ab. Bei Konzentrationen, wie sie gewöhnlich im Wasser vorkommen können, sind die gefärbten Lösungen stundenlang haltbar. Bei hohen Konzentrationen, z. B. 1,0 mg Pb in 25 ccm, empfiehlt es sich, möglichst sofort nach der Färbung zu messen und die Konzentration des Pb in der gefärbten Lösung so zu wählen, daß der Trommelablesewert nicht unter 15 sinkt.

Tabelle III.

ccm bleifreies Leitungswasser verwendet	mg Pb zugegeben	mg Pb gefunden
2000	1,000	0,900
1200	0,400	0,405
1500	0,350	0,307
1200	0,500	0,470
1000	0,450	0,433

Die Genauigkeit der Methode ist aus vorstehender Tabelle III zu ersehen. Bei nicht genügend sorgfältigem Waschen des Niederschlages können Verluste entstehen.

Abschließend sei noch bemerkt, daß bei der gegebenen Vorschrift weder Eisen- noch Kupfersalze stören, da diese bei der Vorbehandlung mit NaOH gefällt werden, während das Blei als Plumbit in Lösung bleibt.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Bestimmung des Bleis im Wasser angegeben, die alle Vorteile stufenphotometrischer Meßtechnik aufweist.

Über eine neue Vorlageeprouvette für die Mikromethoxylbestimmung nach F. Vieböck und C. Brecher.

Von

Ludwig Kahovec.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 25. Januar 1934.)

Für die Mikromethoxylbestimmung nach F. Vieböck und C. Brecher[1] wurde als Vorlagegefäß, in welchem die Oxydation des Alkyljodids zu Jodsäure stattfindet, eine Hahneprouvette angegeben, die das direkte Ablassen der Absorptionslösung in den Titrierkolben gestattet. Diese experimentelle Vereinfachung wurde erst durch das Titrationsverfahren ermöglicht, welches der gravimetrischen Bestimmung vor allem durch das Wegfallen des Trocknens und Wägens des Silberjodids überlegen ist und aus diesem Grunde in ansteigendem Maße Verwendung findet.

Bei der Benützung der Hahneprouvette kann man feststellen, daß die Absorptionslösung stets durch den Hahn sickert, da derselbe nicht gefettet werden darf, weshalb es notwendig ist, beim Ausspülen der Eprouvette auch den Hahn gründlich auszuwaschen, was mit Verlusten verbunden sein kann, zumindest aber umständlich ist und das Titrationsvolumen vergrößert.

Um diesen Nachteil des sonst so bequemen Verfahrens zu vermeiden, verwende ich seit einiger Zeit eine Eprouvette, die durch Umgehung des Hahnes eine automatische, quantitative Überführung der Absorptionslösung in den Titrierkolben ermöglicht. Die in der Pregl'schen Form gehaltene Eprouvette trägt am unteren Ende eine heberartig gebogene Kapillare, die während der Bestimmung mit einem eingeschliffenen Stopfen verschlossen wird (siehe Abb.). Über den Gebrauch der neuen Hebereprouvette[2] ist wenig zu sagen.

[1] F. Vieböck und C. Brecher, B. **63**, 3207 (1930).

[2] Dieselbe steht unter Musterschutz und ist bei der Firma Paul Haack, Wien, IX., erhältlich.

Die (durch Erwärmen unter Luftdurchsaugen) gut getrocknete Eprouvette wird mit dem mit Wasser angefeuchteten Stopfen verschlossen und mit der Kaliumacetat-Eisessiglösung bis zur eingeätzten Marke (3 ccm) gefüllt. Der Verschluß der Kapillare ver-

hindert ein Eindringen der Absorptionslösung in dieselbe. Nach der Bestimmung wird zuerst der Stopfen am Einleitungsrohr, dann der Stopfen von der Eprouvette entfernt; ein Abhebern der Flüssigkeit findet jetzt noch nicht statt. Nun wird die Eprouvette tiefer gestellt, so daß das Einleitungsrohr außerhalb der Absorptionslösung zu stehen kommt und zugleich das untere Ende des Heberrohres in den Titrierkolben reicht. Durch gleichzeitiges Ausspülen des Einleitungsrohres und der Eprouvette (diese kann dabei gedreht werden) wird in kurzer Zeit und mit wenig Waschflüssigkeit der Inhalt der Eprouvette ohne Verluste in den Titrierkolben gebracht. Zuletzt sei als ein Vorteil der Eprouvette auch ihre Billigkeit erwähnt.

Die Hebereprouvette kann selbstverständlich auch bei der maßanalytisch durchgeführten Mikromethylimidbestimmung verwendet werden.

Stufenphotometrischer Beitrag zur Quantitativen Bestimmung des Magnesiums mittels Titangelb nach Kolthoff.

Von

Carl Urbach und R. Baril.

Aus dem Physiologischen Institut der Deutschen Universität in Prag. Direktor: Prof. Dr. A. Tschermak-Seysenegg.

(Eingelangt am 11. Oktober 1933.)

Diazoaminofarbstoffe verwendete zuerst Barnes[1] zum Nachweis des Magnesiums und empfahl Claytongelb als besonders empfindliches Reagens. Eine analoge Verbindung, und zwar Titanyellow (British Drug Houses, London), benützte J. M. Kolthoff[2] zur quantitativen Bestimmung des Magnesiums. Dieser Farbstoff, der mit dem Azidingelb 5 G sowie mit dem Titangelb A (Grübler & Co., Leipzig), das wir gebrauchten, identisch ist[3], wird durch Kupplung von 1 Mol diazotierter Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure und 1 Mol Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure in essigsaurer Lösung dargestellt[4].

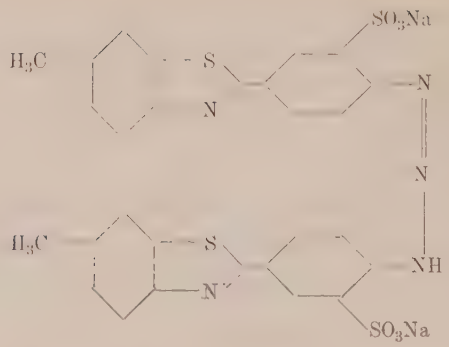
Fügt man zu einer Lösung, die Magnesium enthält, ein wenig Titangelb und macht darauf mit Natronlauge alkalisch, so schlägt die gelbe Farbe in Ziegelrot um, wobei hervorgehoben sei, daß die Reaktion mit steigender Alkalität empfindlicher wird. Titangelb mit NaOH allein gibt eine intensive orangegelbe Farbe. Auf Grund dieser Tatsachen arbeitete J. M. Kolthoff seine Vorschrift zur quan-

[1] Chem. Abstracts, **23**, 1838.

[2] Biochem. Ztschr., **185**, 344 (1927).

[3] Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, **2**, 64 (1915).

[4] G. Schultz, L. Lehmann, Farbstofftabellen, **1**, IV, 122, Nr. 280, Berlin (1929).



titativen Bestimmung des Magnesiums im Trinkwasser aus, indem er zu 10 ccm Flüssigkeit 0,2 ccm 0,1%iger Indikatorlösung und 0,25 bis 0,5 ccm 4 n-Natronlauge gibt. Bei Anwesenheit von Magnesium schlägt die gelbe Farbe in Rot, bezw. Orangerot um, wobei Kalziumsalze die Farbtiefe noch verstärken. Da nun im Trinkwasser immer Kalzium vorhanden ist und innerhalb einer Ca-Konzentrationsbreite von 20 bis 200 mg Ca pro Liter die Kalziumsalze in der farbvertiefenden Wirkung von ihrer Konzentration fast unabhängig sind, vergleicht J. M. Kolthoff mit Standardlösungen, die etwa 100 mg Ca pro Liter Wasser enthalten.

Die Reaktion ist für den kolorimetrischen Nachweis des Magnesiums sehr geeignet und übertrifft wohl hinsichtlich ihrer Spezifität und Empfindlichkeit, nach eingehenden Untersuchungen von J. M. Kolthoff[5] und E. Eegrive[6], alle anderen kolorimetrischen Vorschriften. Es sei aber bemerkt, daß, wie schon J. M. Kolthoff hervorhebt, Al-, Sn-, Zn-, Co- und Ni-Salze stören und vorher entfernt werden müssen.

Die quantitative Methode J. M. Kolthoff's hat nun J. Bečka[7] aus in der Originalliteratur angeführten Gründen durch verschiedene Modifikationen insofern zu verbessern versucht, daß er die Untersuchungslösung mit einer Reihe von Standardlösungen verglich und bei annähernd gleichem Farbton durch Variation der Schichtdicke mit Hilfe von Objektträgern eine möglichst große

[5] Mikrochemie, Emich-Festschrift, 180 (1930).
[6] Ztschr. analyt. Chem., **77**, 354 (1928).
[7] Biochem. Ztschr., **233**, 119, 120 (1931).

Übereinstimmung der Färbungen erzielte. So elegant das Verfahren an und für sich ist, so umständlich ist der Vergleich mit den zahlreichen, nur zwei Tage haltbaren Standardlösungen und die nachträgliche Variation der Schichtdicke. Gerade diese Nachteile mußten sich aber durch Verwendung des Stufenphotometers beseitigen lassen, ohne daß dabei die Vorteile der Methode aufzugeben waren, und J. Bečka selbst wies auf die eventuelle Verwendbarkeit des Stufenphotometers hin, indem er hervorhob, daß „20 mg Mg in 100 ccm Lösung bei passendem Filter noch 75 Teilstriche geben, so daß mit dieser Methode eine Genauigkeit bis zu 0,00001 mg Mg erreicht werden kann".

Da aber weitere Angaben in der zitierten Arbeit[7] fehlten und uns auf direkte Anfrage mitgeteilt wurde, daß keine stufenphotometrischen Untersuchungen vorlagen, glaubten wir uns berechtigt, die quantitative, kolorimetrische Methode J. M. Kolthoff's im Rahmen unserer stufenphotometrischen Studien aufzunehmen, wobei wir nach Möglichkeit versuchten, die Vorschriften J. Bečka's zu verwerten.

J. Bečka verwendet bei seiner Methode eine Reihe von Eprouvetten aus gleichgefärbtem und gleich dickem Glas von gleichem Durchmesser (16 mm). Dann schreibt er Objektträger aus farblosem Glas (1 mm dick, 30 mm lang, 10 mm breit) vor. Zum Vergleich der feinen Farbenunterschiede verwendet er einen Komparator. Als Lichtfilter dient ein gelb- oder grasgrünes Glas, ein Gelatineblatt oder Zelluloidpapier derselben Farbe. Von Lösungen sind erforderlich:

a) 0,5%ige Lösung von dialysiertem und auf 40° C erwärmtem Agar;
b) Lösung von kristallisiertem Magnesiumsulfat ($MgSO_4 . 7 H_2O$); 0,1014 g auf 1000 ccm H_2O; 1 ccm Lösung enthält 0,01 mg Mg;
c) 0.2 g Titangelb (B. D. H.) in 100 ccm 50%igem Alkohol;
d) 2 n-Natriumhydroxyd (8%ige NaOH).

Man geht nach J. Bečka's Vorschrift so vor, daß man in eine Reihe von Eprouvetten je 0,0, 0,1, 0,2 bis 1,2 ccm Magnesiumsulfatlösung abpipettiert und mit destilliertem H_2O auf 2.0 ccm auffüllt. In jede Eprouvette kommt noch 0,2 ccm Agar, 0,1 ccm Titangelblösung und nach dem Durchschütteln 0,5 ccm NaOH hinzu. Dann wird probiert, wie viele Objektträger in die Eprouvetten ein-

getaucht werden müssen, um die größtmöglichste Übereinstimmung in der Färbung mit der Standardlösung zu erzielen. Da für 1 μg 3 bis 4 Objektträger gebraucht werden, entsprechen jedem Glase 0,0003 bis 0,00025 mg Mg.

Bei der Herstellung der oben beschriebenen Lösungen zeigte es sich nun, daß die Bereitung einer genau 0,5%igen Agarlösung nicht möglich war. Wir stellten daher eine Agarlösung so her, daß wir 0,5 g Agar über Nacht in 200 ccm H_2O stehenließen, dann im Wasserbad bei Siedetemperatur erhitzten und, da die Lösung nicht durch ein Filter ging, durch ein Leinentuch filtrierten. Auch nach der Filtration durch ein Leinentuch war die Lösung noch trüb. Zwei Tage lang wurde bei 40° bis 50° C in Hülsen Nr. 579 von Schleicher & Schüll in 0,1%iger H_2SO_4 dialysiert, wobei das Bad nach 24 Stunden gewechselt wurde. Nach der Dialyse wurde die Lösung warm filtriert, wobei am Filter ein Gel zurückblieb. Das Filtrat war die halt- und verwendbare Agarlösung, die vor Gebrauch auf 40° C erwärmt werden sollte.

Die Konzentration der Titangelblösung wurde ebenfalls geändert, indem statt einer 0,2%igen — eine etwa 0,02%ige Lösung verwendet wurde.

Wir stellten uns nun die von J. Bečka vorgeschriebene Magnesiumsulfatlösung her (0,1014 g $MgSO_4 . 7 H_2O$ auf 1000 cm H_2O), färbten verschiedene Mengen davon (0 bis 1,5 ccm, d. i. 0,0 bis 0,015 mg Mg) nach gegebener Vorschrift und versuchten die typischen Farbkurven aufzustellen, um das geeignetste Filter zu ermitteln. Es zeigte sich nun, daß der von J. Bečka angegebene Ansatz (2,8 ccm Gesamtvolumen) nur die Verwendung von 5-mm-Küvetten gestattete, was infolge der dadurch bedingten, allzu hohen Trommelablesewerte und damit verbundenen Ungenauigkeiten nachteilig war. Wir arbeiteten infolgedessen mit einem entsprechend höheren Ansatz, wobei wir die Messungen mit verschiedenen Magnesiumkonzentrationen ausführten, da es durchaus möglich war, daß im Falle des Überwiegens der einen oder der anderen Farbkomponente (einerseits Orangegelbfärbung des überschüssigen Titangelb in alkalischer Lösung, andererseits Rotfärbung bei der Reaktion Magnesium und Titangelb in alkalischer Lösung; näheres s. u.) verschiedene Filter geeignet wären. Folgende Ansätze wurden verwendet:

	Ansatz I	Ansatz II
$MgSO_4$-Lösung: 0,01 mg Mg pro ccm	5 ccm	7 ccm
H_2O	11 „	7 „
Agarlösung	2 „	2 „
etwa 0,02%igeTitangelblösung	2 „	4 „
2 n NaOH	10 „	10 „

In Abbildung 1 und 2 sind die typischen Farbkurven wiedergegeben, die durchaus übereinstimmend das Filter S 50 als optimal geeignet für die Messungen erkennen lassen.

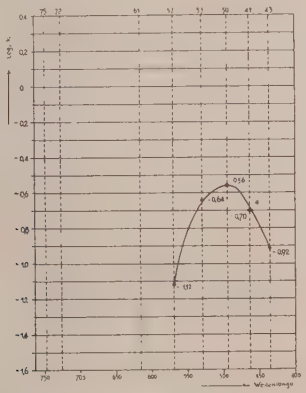


Abbildung 1.

Typische Farbkurve einer nach KOLTHOFF gefärbten $MgSO_4$-Lösung, die pro 30 ccm 0,05 mg Mg, 2 ccm etwa 0,02%iger Titangelblösung und 10 ccm 2 n-Natronlauge enthält.
Gemessen gegen H_2O.

Die Messung gegen Wasser war in der durch nachträgliche Versuche experimentell bestätigten Überlegung begründet, daß der einzige gefärbte Stoff, der als Kompensationsflüssigkeit dienen konnte, nämlich Titangelb, in der gefärbten Lösung aus zwei Komponenten besteht (somit nicht in ursprünglicher Form und Färbung, sondern teils als Natriumsalz, teils als Lack [?] an das Magnesiumhydroxyd gebunden), wobei das Mengenverhältnis von der jeweiligen Magnesiumkonzentration abhängig ist.

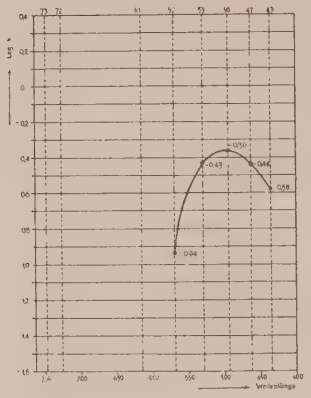


Abbildung 2.

Typische Farbkurve einer nach KOLTHOFF gefärbten $MgSO_4$-Lösung, die pro 30 ccm 0,07 mg Mg, 4 ccm etwa 0,02%iger Titangelblösung und 10 ccm 2 n-Natronlauge enthält.

Gemessen gegen H_2O.

Im Verlaufe der Orientierungsmessungen, bei denen der zehnfache Ansatz BEČKA's verwendet wurde (Gesamtvolumen 28 ccm), die Titangelbmenge konstant blieb und nur die Magnesiumkonzentration wechselte, zeigte es sich nun, daß bei Überschreitung einer bestimmten Magnesiumkonzentration, die hier als kritische Magnesiumkonzentration bezeichnet sei, diese Titangelbmenge nicht mehr ausreichte, um eine weitere Intensitätszunahme zu bewirken. Durch steigende Magnesiummengen war also bei konstanter Titangelbkonzentration von einem bestimmten Punkte aus (Erreichung der kritischen Magnesiumkonzentration) keine intensivere Färbung erhalt- und meßbar, während andererseits beim Sinken der Magnesiumkonzentration unter einen gewissen Punkt die Titangelbfarbe dominierte. Es galt nun, zu untersuchen, ob diese Änderung gesetzmäßig zu fassen war. Zu diesem Zwecke wurde gleichfalls eine Titangelblösung verwendet, die etwa 0,02 g Titangelb pro 100 ccm enthielt. Es wurden nun vier Reihen von gefärbten Lösungen mit steigendem Magnesiumgehalt hergestellt, wobei jede Reihe eine andere Menge obiger Titangelblösung enthielt.

Die Lösungen stellten wir folgendermaßen her:

x ccm $MgSO_4 . 7 H_2O$-Lösung, die pro ccm 0,01 mg Mg enthielt;
y ccm einer etwa 0,02%igen Titangelblösung;

$$\left.\begin{array}{l} 21 - (x + y) \text{ ccm } H_2O \\ 2 \text{ ccm Agarlösung} \\ 5 \text{ ccm } 8\%\text{iges NaOH} \end{array}\right\} \text{ Gesamtvolumen } 28 \text{ ccm,}$$

wobei für x in den vier Reihen Werte von 0 bis 12.5 ccm und für y 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 ccm eingesetzt wurden.

Es wurde mit Filter S 50 gegen Wasser gemessen. Die gefundenen Werte ergaben, graphisch erfaßt, folgendes Bild (Abb. 3).

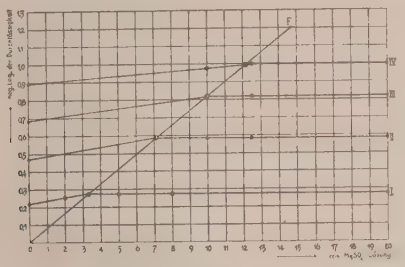


Abbildung 3.
Sd. 30 mm — Filter S 50
I — 0,5 ccm Titangelb
II — 1,0 „ „
III — 1,5 „ „
IV — 2,0 „ „

Damit war unsere Vermutung eines gesetzmäßigen Zusammenhanges zwischen Titangelbmenge und Magnesiumkonzentration experimentell bestätigt. Trägt man nämlich die negativen Logarithmen der Durchlässigkeit der bei der Reaktion Titangelb—Magnesium in alkalischer Lösung entstandenen Färbung auf die Ordinaten- und die Konzentration auf die Abszissenachse, so bekommt man eine aufsteigende, aber nicht vom Koordinatenursprung ausgehende Gerade, die von einem gewissen Punkte an jede Steigerung verliert und parallel zur Abszissenachse verläuft, d. h. also die Intensität der Farbe verstärkt sich nur bis zur Erreichung der für die gebrauchte Titangelbmenge kritischen Magnesiumkonzentration. Daß die Gerade nicht durch den Nullpunkt geht, ist ohne weiteres einzusehen, wenn

man sich erinnert, daß ja auch ohne Magnesium die Lösung eine dem Natriumsalz des Titangelbes entsprechende Färbung aufweist. Die Gerade kommt eben dadurch zustande, daß der eine Farbstoff (Natriumsalz des Titangelbs) quantitativ abnimmt, während der entstehende andere Farbstoff quantitativ zunimmt, wobei die Frage, ob es sich dabei um einen Lack oder eine echte chemische Verbindung handelt, offen bleibe und Gegenstand einer anderen Untersuchung sei. Die Tatsache, daß die Geraden (Abb. 3) nach Erreichung der kritischen Magnesiumkonzentration, die für jede Titangelbmenge eine bestimmte ist, einen Knick erleiden und dann parallel zur Abszissenachse verlaufen, kann nur so gedeutet werden, daß die Titangelbmenge von der entsprechenden kritischen Magnesiumkonzentration beansprucht ist und eine weitere Vergrößerung der Magnesiummenge nur einen farblosen, daher optisch indifferenten Addenten darstellt, der den weiteren Verlauf der Geraden nicht beeinflussen kann.

Wenn man nun sämtliche Knickpunkte, die nur Färbungen reiner Magnesium-Titangelbverbindungen (Lacke?) entsprechen, verbindet, so erhält man eine Gerade, die durch den Nullpunkt geht.

Durch eine bestimmte Titangelbkonzentration war nun eine bestimmte Meßbreite der auszuarbeitenden Methode ermöglicht, wobei es nun durchaus freistand, diesen Meßbereich beliebig zu erweitern.

Vor allem ergab sich die Kardinalforderung, eine Titangelblösung von bestimmter Konzentration herzustellen. Da aber das Präparat nicht chemisch rein ist und immer Verunreinigungen enthält, die „auf dem Herstellungswege dem Präparat unvermeidlich beigefügt sind“ (briefliche Mitteilung von Grübler & Co.), so galt es, erst eine Methode auszuarbeiten, die es ermöglichte, tatsächlich immer eine Lösung von gleicher Titangelbkonzentration herzustellen. Zu diesem Zwecke wurde genau 1 g Titangelb A nach KOLTHOFF (Grübler) eingewogen, in 200 ccm kaltem Wasser aufgelöst, filtriert und auf 1000 ccm aufgefüllt. Davon wurden 20 ccm auf 100 ccm verdünnt, vor Licht- und Temperatureinflüssen geschützt aufbewahrt und die Versuche in der Richtung durchgeführt, daß der Einfluß einer variierenden Titangelbkonzentration auf eine konstante Menge von Natronlauge einerseits (Versuchsreihe I), bezw. andererseits auf eine konstante Menge von Natronlauge und

Magnesium (Versuchsreihe II) studiert werden konnte. Gelang es uns, einen gesetzmäßigen Zusammenhang zu ermitteln, so war es möglich, eine optisch identische Titangelblösung herzustellen. Schon jetzt sei vorweggenommen, daß die Versuche in der einen

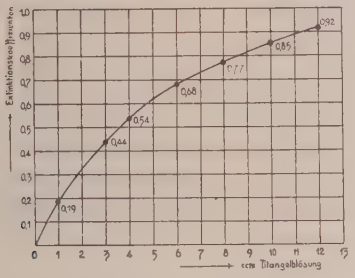


Abbildung 4.

Eichkurve der Extinktionskoeffizienten für Titangelblösungen, die pro 30 ccm 10 ccm 2 n-Natronlauge und steigende Mengen von etwa 0,02%iger Titangelblösung enthalten.

Filter S 50. Gemessen gegen H_2O.

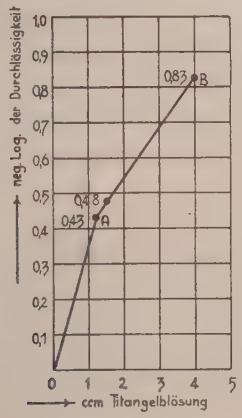


Abbildung 5.

Eichkurve der negativen Logarithmen für nach KOLTHOFF gefärbte Titangelblösungen, die in 30 ccm 6 ccm $MgSO_4$-Lösung (1 ccm = 0,01 mg Mg), 10 ccm einer 2 n-Natronlauge und steigende Mengen von etwa 0,02%iger Titangelb- enthalten.

Filter S 50. Schichtdicke 20 mm. Gemessen gegen H_2O.

Richtung (Versuchsreihe I) ungünstiger ausfielen, da die Extinktionskoeffizienten keine Gerade, sondern eine parabelähnliche Figur ergaben, die für Interpolationszwecke weniger geeignet ist (Abb. 4), was aber ihre Verwendung trotzdem nicht unbedingt ausschließt. Die Versuchsreihe II fiel in dieser Hinsicht günstiger aus. Die Ergebnisse dieser Reihe sind in Abb. 5 graphisch dargestellt und wurden folgendermaßen erhalten:

Zu einer konstanten Magnesiummenge (0,06 mg) wurden steigende Mengen der obengenannten Titangelblösung hinzugefügt und stufenphotometrisch unter Vorschaltung des Filters S 50 bei einer Schichtdicke von 20 mm gegen Wasser gemessen. Aus Abb. 5 ist zu ersehen, daß tatsächlich ein einfacher gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Intensität der Färbung und Titangelbkonzentration bei konstanter Magnesiummenge besteht, der eine bequeme Herstellung einer Titangelblösung von bestimmter Konzentration immer wieder ermöglicht. Aus dem steilen Verlauf der Geraden ist aber auch zu entnehmen, daß mit peinlichster Sorgfalt (Mikrobüretten, geeichte Pipetten usw.) gearbeitet werden muß, da schon die Differenz eines Tropfens Verschiebungen der Extinktion zur Folge hat.

Um also eine Titangelblösung herzustellen, z. B. eine von der 1 ccm mit 0,06 mg Magnesium versetzt, nach vorschriftsmäßiger, weiter unten geschilderter Behandlung eine Extinktion[8] von 0,115 ergeben, sind folgende Reagenzien erforderlich:

I. Magnesiumsulfatlösung (1 ccm = 0,01 mg Mg),
II. Agarlösung,
III. 2 n NaOH-Lösung (8%ig).

Ad I: 10,14 g $MgSO_4 . 7 H_2O$ werden eingewogen und auf 1 Liter aufgefüllt. 1 ccm dieser Lösung enthält 1 mg Mg. Diese Lösung wird 1 : 100 verdünnt (1 ccm = 0,01 mg Mg).

Ad II: 0,5 g Agar werden in 200 ccm H_2O etwa zwei Stunden im Wasserbad erhitzt, durch ein Leinentuch filtriert und zwei Tage lang bei 40° bis 50° C in Hülsen Nr. 579 von Schleicher & Schüll in 0,1%iger H_2SO_4 dialysiert, wobei das Bad nach 24 Stunden gewechselt wird. Dann wird filtriert. Das Filtrat ist die haltbare Agarlösung, die vor Gebrauch noch auf 40° erwärmt werden soll.

[8] Extinktion — Extinktionskoeffizient — negativer Logarithmus der Durchlässigkeit bezogen auf Schichtdicke 1 cm.

Tabelle I.

Filter S 50. Schichtdicke 20 mm. D = Trommelablesewert.

Titangelb in ccm einer Lösung mit dem Extinktionskoeffizienten 0,415.

D	ccm	D	ccm	D	ccm	D	ccm	D	ccm
14.6	4.04	18.4	3.32	22.2	2.71	26.0	2.25	29.8	1.83
14.7	4.02	18.5	3.31	22.3	2.73	26.1	2.24	29.9	1.82
14.8	4.00	18.6	3.29	22.4	2,71	26.2	2,23	30,0	1.81
14.9	3.98	18.7	3.27	22.5	2.70	26.3	2.21	30.1	1,80
15.0	3.96	18.8	3.26	22.6	2.69	26.4	2.20	30.2	1.79
15.1	3.94	18.9	3.24	22.7	2.67	26.5	2.19	30,3	1.78
15.2	3.92	19.0	3.22	22.8	2.66	26.6	2.18	30.4	1.77
15.3	3.90	19.1	3.21	22.9	2.64	26.7	2.17	30.5	1.76
15.4	3.88	19.2	3.19	23.0	2.63	26.8	2.16	30.6	1,75
15.5	3.86	19.3	3.17	23,1	2.62	26.9	2,14	30.7	1.74
15.6	3.84	19.4	3.16	23.2	2.60	27.0	2.13	30.8	1.72
15.7	3.82	19.5	3.14	23.3	2.59	27.1	2.12	30.9	1.71
15.8	3.80	19.6	3.13	23.4	2.58	27.2	2.11	31.0	1.70
15.9	3,78	19.7	3.11	23,5	2,56	27.3	2.10	31.1	1.69
16.0	3.76	19.8	3,10	23.6	2.55	27,4	2.09	31.2	1,68
16.1	3.74	19.9	3,08	23,7	2,54	27,5	2,08	31.3	1,68
16.2	3.72	20.0	3.06	23.8	2.52	27.6	2,06	31.4	1,67
16.3	3.70	20.1	3.05	23.9	2,51	27.7	2.05	31,5	1.66
16.4	3,68	20.2	3.03	24.0	2.50	27.8	2.04	31.6	1.65
16.5	3.66	20.3	3.02	24.1	2.49	27.9	2,03	31.7	1,64
16.6	3.64	20.4	3.00	24.2	2.47	28.0	2,02	31.8	1,63
16.7	3.62	20.5	2.99	24.3	2.46	28.1	2.01	31.9	1,62
16.8	3.61	20.6	2.97	24.4	2.45	28.2	2,00	32.0	1.61
16.9	3.59	20.7	2.96	24.5	2.43	28.3	1.99	32.1	1.60
17,0	3,57	20,8	2,94	24,6	2,42	28,4	1,98	32.2	1.59
17,1	3,55	20,9	2,93	24,7	2,41	28,5	1,97	32,3	1,58
17,2	3,53	21,0	2,91	24,8	2,40	28,6	1,95	32,4	1,57
17.3	3.51	21.1	2.90	24.9	2.38	28.7	1.94	32.5	1.56
17,4	3,50	21,2	2,88	25,0	2,37	28.8	1,93	32,6	1,55
17.5	3.48	21.3	2.87	25.1	2.36	28,9	1.92	32.7	1.54
17,6	3,46	21,4	2,85	25,2	2,35	29,0	1,91	32,8	1,53
17.7	3.44	21.5	2.84	25.3	2.33	29.1	1.90	32.9	1.52
17,8	3,43	21,6	2,83	25,4	2,32	29,2	1,89	33,0	1,51
17.9	3.41	21.7	2.81	25.5	2.31	29.3	1.88	33.1	1.51
18.0	3.39	21.8	2.79	25.6	2.30	29.4	1.87		
18,1	3,37	21,9	2,78	25,7	2,29	29,5	1,86		
18,2	3,36	22,0	2,77	25,8	2,27	29,6	1,85		
18.3	3,34	22,1	2,75	25,9	2,26	29,7	1,84		

Nun geht man so vor: Etwas mehr als 1 g Titangelb A nach Kolthoff (Grübler & Co.) werden in 200 ccm kaltem Wasser aufgelöst und auf 1000 ccm aufgefüllt. 20 ccm dieser Lösung werden auf 100 ccm verdünnt; so erhält man eine ungefähr 0,02%ige Lösung. 6 ccm (0,06 mg Mg) der Magnesiumsulfatlösung (I) werden in einen Kolben abpipettiert und mit soviel Wasser versetzt, daß nach (zeitlich späterer) Zugabe von 2 ccm einer auf 40° C erwärmten Agarlösung (II) 3 bis 4 ccm der hergestellten Titangelblösung und 10 ccm 2 n NaOH (III) ein Gesamtvolumen von 30 ccm erreicht wird. Nun wird bei Schichtdicke von 20 mm unter Vorschaltung des Filters S 50 gegen H_2O photometriert. Dem ermittelten Ablesewerte in der Tabelle I entspricht eine bestimmte Anzahl von Kubikzentimetern der herzustellenden Titangelblösung. Hat man also z. B. bei Verwendung von 4 ccm der zur Verfügung stehenden Titangelblösung einen Ablesewert von 20,4 gefunden, so entspricht derselbe 3 ccm der herzustellenden Lösung. Daraus folgt, daß man, um auf die gewünschte Titangelbkonzentration zu kommen, statt 4 ccm $^{16}/_{3}$ ccm, das ist 5,33 ccm der verwendeten Lösung nehmen müßte, oder sich eine neue Lösung vorbereiten muß, indem man nicht 20, sondern 26,6 ccm auf 100 ccm verdünnt.

Nun ist man aber nicht in jedem Falle an diese Herstellungsvorschrift gebunden. Wenn nämlich die zuerst dargestellte Titangelblösung (20 ccm verdünnt auf 100 ccm) eine Extinktion aufweist, die nahe[9] der geforderten Extinktion liegt, so ist es durchaus möglich, auf die Herstellung einer Lösung mit vorgeschriebener Extinktion zu verzichten und den Arbeitsgang wesentlich dadurch zu vereinfachen, daß man den gefundenen Punkt in ein Koordinatensystem einträgt, das die vorgeschriebene Eichkurve für Mg-Bestimmungen (Abb. 7) bereits enthält und durch ihn eine dieser Eichkurve parallele Gerade zieht. Die Messung der zu untersuchenden Mg-Lösung wird nun mit der vorhandenen Titangelblösung durchgeführt und das erhaltene Resultat um die Differenz zwischen gefundener und vorgeschriebener Extinktion für Titangelb korrigiert, das heißt es wird mit einer Eichkurve gearbeitet, die zwar parallel der vorgeschriebenen verläuft, aber um eine entsprechende Strecke[9], nämlich obige Differenz, verschoben ist. Es

[9] Drei Einheiten der zweiten Dezimalstelle des negativen Logarithmus der Durchlässigkeit, also z. B. bei 6 ccm Magnesiumsulfatlösung bis etwa 0,86 hinauf

liegt jedoch im Wesen der Reaktion, daß das günstigste Gebiet zwischen 4 und 13 ccm $MgSO_4$-Lösung[10] liegt, ein Gebiet, in dem die eigentliche Magnesiumfarbe ausschlaggebend und die Ablesung nicht zu klein ist. Deshalb ist der Ansatz so zu wählen, daß die endgültige Messung in diesen Bereich fällt. Bei dieser Gelegenheit sei auch darauf aufmerksam gemacht, daß die Titangelblösung veränderlich ist und es notwendig ist, vor der Messung die Extinktion der Titangelblösung zu prüfen.

Bei der Betrachtung der Geraden in Abb. 5 fällt besonders auf, daß eine eventuelle Verlängerung der Geraden die Ordinatenachse oberhalb des Nullpunktes schneiden würde. Diese Tatsache wirkt im ersten Augenblick befremdend, da dem Nullpunkt zwar Natronlauge und Magnesium, aber kein Titangelb entspricht, somit keine Eigenfärbung vorliegen kann. Folgende Überlegung löst aber diesen scheinbaren Widerspruch. Wenn wir in Betracht ziehen, daß einer jeden Magnesiummenge, wie oben erwähnt, eine bestimmte Titangelbmenge entspricht (siehe den Begriff der kritischen Magnesiumkonzentration), so müssen wir, wenn wir die Gerade nach links fortsetzen wollen, bedenken, daß wir zu einer Titangelbkonzentration kommen, die gerade der vorhandenen Magnesiumkonzentration entspricht. Dieser Punkt muß sich dann als Knickpunkt im weiteren Verlauf der Geraden äußern, da eine niedrigere Titangelbkonzentration nur jene Farbintensität zur Folge hat, die wieder ihrer kritischen Magnesiumkonzentration entspricht. Diese wird aber jedenfalls kleinere Werte aufweisen und ebenso gilt dies für alle weiteren abnehmenden Titangelbkonzentrationen. Die erhaltenen Färbungen werden dann den kritischen Magnesium-Titangelbkonzentrationen zukommen. Da aber diese Punkte, wie oben erwähnt, auf einer Geraden liegen, die durch den Nullpunkt geht, so muß eine eventuelle weitere Verlängerung der eben besprochenen Geraden so gezogen werden, daß der Knickpunkt mit dem Nullpunkt verbunden wird (Abb. 5, $\overline{A\ O}$).

Bei der nun im folgenden geschilderten Ausarbeitung wurden immer 4 ccm einer Titangelblösung verwendet, die, mit 6 ccm Lö-

oder bis 0,80 hinunter. Bei größeren Abweichungen von der richtigen Extinktion empfiehlt sich eine Parallelverschiebung der Eichkurve nicht.

[10] Das heißt zwischen 0,04 und 0,13 mg Mg oder in Werten der negativen Logarithmen der Durchlässigkeit ausgedrückt, zwischen 0,77 und 1,05 liegt.

sung I (0,06 mg Mg) zur Färbung gebracht, eine Extinktion E = = 0,415 aufweisen. In Abb. 6 ist die Eichkurve der direkten Ablesewerte, in Abb. 7 die Eichkurve der negativen Logarithmen der Durchlässigkeit für gefärbte $MgSO_4$-Lösungen wiedergegeben. Die Tabelle II enthält die den Ablesungen entsprechenden Magnesiummengen in Milligramm pro 30 ccm der gefärbten Lösung.

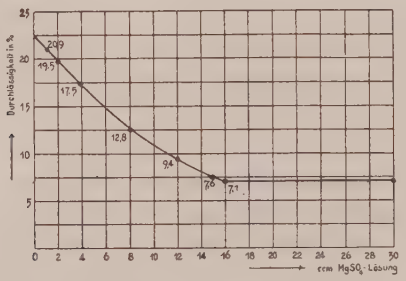


Abbildung 6.

Eichkurve der direkten Ablesewerte für nach KOLTHOFF gefärbte $MgSO_4$-Lösungen, die pro 30 ccm 4 ccm der Titangelblösung, 10 ccm 2 n-Natronlauge und steigende Mengen von Mg enthalten.

Schichtdicke 20 mm. Filter S 50.

Gemessen gegen H_2O.

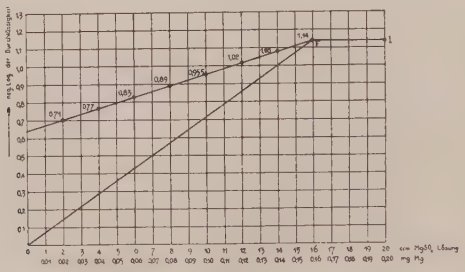


Abbildung 7.

Eichkurve der negativen Logarithmen der Durchlässigkeit für nach KOLTHOFF gefärbte $MgSO_4$-Lösungen, die in 30 ccm 4 ccm der Titangelblösung, 10 ccm einer 2 n-Natronlauge und steigende Mengen von Mg enthalten.

Schichtdicke 20 mm. Filter S 50.

Gemessen gegen H_2O.

Tabelle II.

Filter S 50. Schichtdicke 20 mm.

D = Trommelablesewert. A = mg Mg.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
7,2	0,161	9,8	0,118	12,4	0,085	15,0	0,058	17,6	0,035
7,3	0,159	9,9	0,116	12,5	0,084	15,1	0,057	17,7	0,035
7,4	0,157	10,0	0,115	12,6	0,082	15,2	0,056	17,8	0,034
7,5	0,155	10,1	0,113	12,7	0,081	15,3	0,055	17,9	0,033
7,6	0,153	10,2	0,112	12,8	0,080	15,4	0,054	18,0	0,032
7,7	0,151	10,3	0,111	12,9	0,079	15,5	0,053	18,1	0,032
7,8	0,150	10,4	0,109	13,0	0,078	15,6	0,052	18,2	0,031
7,9	0,148	10,5	0,108	13,1	0,077	15,7	0,051	18,3	0,030
8,0	0,146	10,6	0,107	13,2	0,076	15,8	0,050	18,4	0,029
8,1	0,144	10,7	0,105	13,3	0,075	15,9	0,050	18,5	0,029
8,2	0,143	10,8	0,104	13,4	0,074	16,0	0,049	18,6	0,028
8,3	0,141	10,9	0,103	13,5	0,073	16,1	0,048	18,7	0,027
8,4	0,139	11,0	0,101	13,6	0,072	16,2	0,047	18,8	0,026
8,5	0,138	11,1	0,100	13,7	0,071	16,3	0,046	18,9	0,026
8,6	0,136	11,2	0,099	13,8	0,070	16,4	0,046	19,0	0,025
8,7	0,134	11,3	0,098	13,9	0,069	16,5	0,045	19,1	0,024
8,8	0,133	11,4	0,096	14,0	0,068	16,6	0,044	19,2	0,024
8,9	0,131	11,5	0,095	14,1	0,067	16,7	0,043	19,3	0,033
9,0	0,130	11,6	0,094	14,2	0,066	16,8	0,042	19,4	0,022
9,1	0,128	11,7	0,093	14,3	0,065	16,9	0,041	19,5	0,021
9,2	0,127	11,8	0,092	14,4	0,064	17,0	0,040	19,6	0,020
9,3	0,125	11,9	0,090	14,5	0,063	17,1	0,040	19,7	0,019
9,4	0,124	12,0	0,089	14,6	0,062	17,2	0,039	19,8	0,019
9,5	0,122	12,1	0,088	14,7	0,061	17,3	0,038	19,9	0,018
9,6	0,121	12,2	0,087	14,8	0,060	17,4	0,037	20,0	0,018
9,7	0,119	12,3	0,086	14,9	0,059	17,5	0,036		

Schon KOLTHOFF erwähnt, daß Spuren Kalzium die Intensität der roten Farbe vergrößern. Er berichtet darüber[2]: „Ich wiederholte deshalb alle Versuche bei Anwesenheit von 100 mg Kalzium im Liter. Der blinde Versuch ergab dieselbe Farbe wie in kalziumfreier Lösung, dagegen war die Farbe in den magnesiumhaltigen Flüssigkeiten etwa zweimal stärker geworden. Eine Lösung mit 2 mg Mg im Liter wird dann noch schön rosa gefärbt. Die farbvertiefende Wirkung des Kalziums ist fast von der Konzentration dieses Elementes unabhängig, wenn sie zwischen 20 und 200 mg Ca im Liter liegt. Ist mehr Kalzium vorhanden, so tritt bald eine Ausscheidung von

Kalziumkarbonat auf, das den Farbstoff auch absorbieren kann. Bei Abwesenheit von Magnesium ist der Niederschlag jedoch braun gefärbt; ist auch nur eine Spur von Magnesium vorhanden, so wird der Niederschlag rot gefärbt. Außer Kalzium hat auch Barium die Eigenschaft, die rote Farbe zu vertiefen, Strontium dagegen hat einen geringeren Einfluß."

Dieser störende Einfluß des Kalziums mußte ausgeschaltet werden, weil die Methode auch für die Bestimmung von Magnesium in Körperflüssigkeiten ausgearbeitet werden sollte. Dazu kam noch die Tatsache, daß mit dem Stufenphotometer bereits minimale, mit dem unbewaffneten Auge nicht mehr wahrnehmbare Farbintensitätsunterschiede erfaßt werden können und damit die Möglichkeit fehlerhafter Endwerte gegeben war, so daß erst geprüft werden mußte, ob die Angaben KOLTHOFF's auch bei verfeinerter Meßtechnik bestätigt werden konnten.

Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von $MgSO_4$-Lösungen mit je 1 ccm einer $CaCl_2$-Lösung, die 6 g Ca im Liter enthielt, versetzt, vorschriftsmäßig gefärbt (Gesamtvolumen wie früher = 30 ccm) und photometriert. Der Abb. 8 ist zu entnehmen, daß der Zusatz von Ca tatsächlich eine verstärkende Wirkung ausübt. Die erhaltene Gerade verläuft genau parallel der ursprünglichen Eichkurve (Abb. 7) und auch der Knickpunkt, welcher der sogenannten kriti-

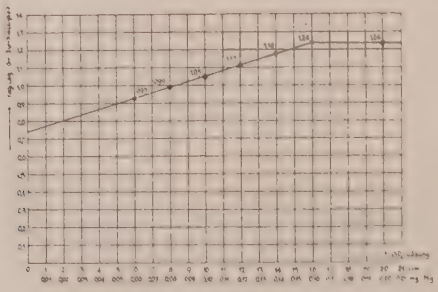


Abbildung 8.

Eichkurve der negativen Logarithmen der Durchlässigkeit für nach KOLTHOFF gefärbte $MgSO_4$-Lösungen, die in 30 ccm 4 ccm der Titangelblösung, 10 ccm einer 2 n-Natronlauge, 1 ccm einer $CaCl_2$-Lösung von 6 g Ca pro Liter und steigende Mengen von Mg enthalten.

Filter S 50. Schichtdicke 20 mm.

Gemessen gegen H_2O.

schen Magnesiumkonzentration entspricht, ist in seiner Lage im Koordinatensystem erhalten geblieben.

Analog wurden nun weitere Lösungen von verschiedener Kalziumkonzentration behandelt und ergaben im Bereiche von 10 bis 200 mg Kalzium pro 1000 ccm der gefärbten Lösung dasselbe Bild.

Folgende Reagenzien sind also zur quantitativen Bestimmung des Magnesiums notwendig:

1. Titangelblösung (GRÜBLER), von der 4 ccm mit 0.06 mg Magnesium versetzt, nach vorschriftsmäßiger Behandlung, die Extinktion von 0,415 ergeben. Die Herstellung wurde bereits oben beschrieben.

2. 2 n NaOH (8%ig).

3. Agarlösung. Die Herstellung ist bereits oben beschrieben[11].

4. $CaCl_2$-Lösung: Ungefähr 5 g Kalziumkarbonat werden in möglichst wenig HCl gelöst, neutralisiert und auf 1000 ccm aufgefüllt.

Die Bestimmung wird folgendermaßen durchgeführt:

In einer Vorprobe wird der ungefähre Gehalt an Magnesium dadurch bestimmt, daß man verschieden große Mengen der zu untersuchenden Probe nach vorschriftsmäßiger und weiter unten geschilderter Behandlung färbt und rasch durchmißt, ohne auf allzu große Genauigkeit Wert zu legen. Es handelt sich nämlich bei dieser Messung nur um die Feststellung, ob man sich am aufsteigenden Ast der Geraden befindet oder bereits jenseits des Knickpunktes, also in jenem Teile der Geraden, der für beliebige Mengen Magnesium nach einmaliger Erreichung der für diese Geraden charakteristischen, kritischen Magnesiumkonzentration unveränderte Durchlässigkeitswerte zeigt. Ist man in diesem optisch indifferenten Teil der Geraden, das heißt also ist die vorhandene Magnesiumkonzentration zu groß, so muß entsprechend verdünnt, bezw. weniger Kubikzentimeter der Lösung zur Färbung verwendet werden, um in den Bereich der für die Messung einzig und allein in Betracht kommenden Gebiete der Geraden, nämlich in den aufsteigenden, vor dem Knickpunkt liegenden Ast zu kommen.

Die so ermittelte, nötige Menge der Probe wird in einen gut verschließbaren Kolben gebracht und mit destilliertem Wasser auf

[11] Es ist die gegebene Vorschrift einzuhalten, da bei mangelhafter Darstellung der Agarlösung die gefärbte Lösung rasch an Farbintensität verliert und durch Ausfallen des Lackes trüb wird.

14 ccm ergänzt. Dann werden 4 ccm der vorgeschriebenen Titangelblösung, 2 ccm auf 40° erwärmter Agarlösung und 10 ccm 2n-NaOH zugegeben und durchgemischt. Die Messung erfolgt bei einer Schichtdicke von 20 mm unter Vorschaltung des Filters S 50 gegen optisch reines Wasser.

Ist Kalzium in der zu untersuchenden Lösung nachgewiesen, so wird die Probe mit destilliertem Wasser nur auf 13 ccm ergänzt, dann mit 1 ccm der Kalziumchloridlösung versetzt und weiter wie oben vorgegangen. Die Resultate sind dann entsprechend den erhaltenen Ablesungen den Abb. 6 und 7, bezw. der Tabelle II, bei Anwesenheit von Kalzium aber der Abb. 8. bezw. den Tabellen III und IV zu entnehmen.

Tabelle III.

Mg-Bestimmung in Anwesenheit von Ca.
Filter S 50. Schichtdicke 20 mm. Gemessen gegen H_2O.

D = Ablesung. A = mg Mg.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
5,7	0,159	8,0	0,113	10,3	0,078	12,6	0,050	14,9	0,027
5,8	0,157	8,1	0,111	10,4	0,077	12,7	0,049	15,0	0,026
5,9	0,154	8,2	0,109	10,5	0,075	12,8	0,048	15,1	0,026
6.0	0,152	8,3	0,108	10.6	0.074	12,9	0.047	15.2	0,025
6,1	0,150	8,4	0,106	10,7	0,073	13,0	0,046	15,3	0,024
6,2	0,148	8,5	0,104	10.8	0,072	13,1	0,045	15,4	0,023
6,3	0,145	8,6	0,103	10.9	0,070	13,2	0,044	15,5	0,022
6,4	0,143	8,7	0,101	11,0	0,069	13,3	0,043	15,6	0,021
6,5	0,141	8,8	0,100	11,1	0,068	13,4	0,042	15,7	0,020
6,6	0,139	8,9	0,098	11,2	0,067	13,5	0,041	15,8	0,019
6,7	0,137	9,0	0,097	11,3	0,065	13,6	0,040	15,9	0,018
6,8	0,135	9,1	0,095	11,4	0,064	13,7	0,039	16,0	0,018
6,9	0,133	9,2	0,093	11,5	0,063	13,8	0,038	16,1	0,017
7,0	0,131	9,3	0,092	11,6	0,062	13,9	0,037	16,2	0,016
7,1	0,129	9,4	0,091	11,7	0,061	14,0	0,036	16,3	0,015
7,2	0,127	9,5	0,089	11,8	0,059	14,1	0,035	16,4	0,014
7,3	0,125	9,6	0,088	11,9	0,058	14,2	0,034	16,5	0,013
7,4	0,123	9,7	0,086	12,0	0,057	14,3	0,033	16,6	0,013
7,5	0,122	9,8	0,085	12,1	0,056	14,4	0,032	16,7	0,012
7,6	0,120	9,9	0,083	12,2	0,055	14,5	0,031	16,8	0,011
7,7	0,118	10,0	0,082	12,3	0,054	14,6	0,030	16,9	0,010
7,8	0,116	10,1	0,081	12,4	0,053	14,7	0,029	17,0	0,009
7,9	0,114	10,2	0,079	12,5	0,051	14,8	0,028		

Tabelle IV.

Mg-Bestimmung in Anwesenheit von Ca.
Filter S 50. Schichtdicke 10 mm. Gemessen gegen H_2O.

D = Ablesung. A = mg Mg.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
23,8	0,160	26,4	0,132	29,0	0,106	31,6	0,082	34,2	0,061
23,9	0,159	26,5	0,131	29,1	0,105	31,7	0,081	34,3	0.060
24,0	0,158	26,6	0,130	29,2	0,104	31,8	0,081	34,4	0,059
24,1	0,157	26,7	0,129	29,3	0,103	31,9	0,080	34,5	0,058
24,2	0,155	26,8	0,127	29,4	0,102	32,0	0,079	34,6	0,057
24,3	0,154	26,9	0,126	29,5	0,101	32,1	0,078	34,7	0,057
24,4	0,153	27,0	0,125	29,6	0,100	32,2	0,077	34,8	0,056
24,5	0,152	27,1	0,124	29,7	0,099	32,3	0,076	34,9	0,055
24,6	0,151	27,2	0,123	29,8	0,098	32,4	0,075	35,0	0.054
24,7	0,150	27,3	0,122	29,9	0,097	32,5	0,075	35,2	0,053
24,8	0,149	27,4	0,121	30,0	0,096	32,6	0,074	35,4	0,051
24,9	0,148	27,5	0,120	30,1	0,096	32,7	0,073	35,6	0,050
25,0	0,147	27,6	0,119	30,2	0,095	32,8	0,072	35,8	0,048
25,1	0,145	27,7	0,118	30,3	0,094	32,9	0,071	36,0	0,046
25,2	0,144	27,8	0,117	30,4	0,093	33,0	0,070	36,2	0,045
25,3	0,143	27,9	0,116	30,5	0,092	33,1	0,070	36,4	0,043
25,4	0,142	28,0	0,115	30,6	0,091	33,2	0,069	36,6	0,042
25,5	0,141	28,1	0,115	30,7	0,090	33,3	0,068	36,8	0,040
25,6	0,140	28,2	0,114	30,8	0,089	33,4	0,067	37,0	0,039
25,7	0,139	28,3	0,113	30,9	0,088	33,5	0,066	37,2	0,037
25,8	0,138	28,4	0,112	31,0	0,088	33,6	0,065	37,4	0,036
25,9	0,137	28,5	0,111	31,1	0,087	33,7	0,065	37,6	0,035
26,0	0,136	28,6	0,110	31,2	0,086	33,8	0,064	37,8	0,033
26,1	0,135	28,7	0,109	31,3	0,085	33,9	0,063	38,0	0,032
26,2	0,134	28,8	0,108	31,4	0,084	34,0	0,062		
26,3	0,133	28,9	0,107	31,5	0,083	34,1	0,061		

Zusammenfassung.

Das eigentliche Wesen der KOLTHOFF'schen Reaktion wird näher aufgeklärt und eine sich auf diese Methode stützende Vorschrift angegeben, welche den bisherigen kolorimetrischen Methoden durch den Fortfall einer Standardlösung, raschere Durchführbarkeit und Erfassung genauerer Werte überlegen ist.

Bemerkung zur Arbeit von P. L. Kirk[1].

In dem Aufsatz von Herrn Kirk wird erwähnt, daß dieser sich Filterplatten aus Pyrexglas für seine Mikrofilter beschafft oder selbst hergestellt hat und diese selbst in Filterröhrchen eingeschmolzen hat.

Wir möchten darauf aufmerksam machen, daß uns die Herstellung und das Einschmelzen von Glasfilterplatten durch Patente in fast allen Kulturstaaten geschützt ist. Im vorliegenden Fall liegt insbesondere das U. S. A.-Patent 1,620.815 vor.

Jena, den 20. Jänner 1934.

Jenaer Glaswerk Schott & Gen.

[1] Mikrochemie, **XIV**, 1 (1933).

Kleine mikrochemische Beiträge. XI[1].

Von

L. Rosenthaler.

Bern.

(Eingelangt am 7. Februar 1934.)

1. Über Silikofluoride von Alkaloiden.

Die Versuche, über die hier berichtet werden soll, wurden angestellt, um neue Kristallfällungsverfahren für Silikofluoride zu gewinnen, da im Schrifttum nur zwei angeführt werden: die als Natrium- und als Bariumsalz. Die Untersuchung ergab, daß es eine Anzahl schwerlöslicher Alkaloidsilikofluoride gibt, die gut und zum Teil auch in charakteristischen Formen kristallisieren und deshalb zum Nachweis von Silikofluoriden herangezogen werden können, obgleich die Empfindlichkeit des Nachweises keine sehr große ist. Umgekehrt lassen sich die Fällungen auch zum Nachweis einiger Alkaloide verwenden.

Die im folgenden gegebenen Beschreibungen betreffen Fällungen, die in den Alkaloidsalzlösungen mit festem Ammonsilikofluorid eintreten.

Chinin: Büschel und Sträuße von Nadeln oder langen schmalen Stäben.

Diokain: Kleine Nadeln, vielfach in Sternen.

Kodein: Meist verzweigte Büschel von Nadeln, Spießen, Stäben und dreieckigen Tafeln, die nach einer Seite verjüngt sind und mit dieser an der Verzweigungsstelle aufsitzen (Abb. 1).

Pantokain: Zuerst Federn und Spieße, zuletzt mehreckige Tafeln mit meist unregelmäßigem Umriß (Abb. 2).

Psikain: Flache Täfelchen, oft mit sechseckigem oder sternförmigem Umriß.

Stovain: Charakteristisch sind schmale sechseckige, nach oben und unten verjüngte Tafeln und Prismen (Abb. 3).

Strychnin: Stäbe, meist in Büscheln.

Für den Nachweis von Silikofluoriden erwies sich die Reaktion mit Pantokain am empfindlichsten. Sie tritt — bei Verwendung von festem Pantokain — noch in einer Verdünnung von 1 : 1000

[1] Vorhergehende Mitteilg., Mikrochemie, **XIV**, 268.

ein und ist ebenso empfindlich wie die Fällung mit Natriumchlorid, steht aber hinter der Fällung mit Bariumazetat (Gr.-Konz. 1:5000) weit zurück. Für den Nachweis von Alkaloiden kommt den Fällungen mit Silikofluorid einige Bedeutung in der Gruppe der Lokalanästhetika zu, da die Mehrzahl von diesen damit keine Fällungen gibt.

2. Über Kristallfällungen des Veramons.

Das Veramon ist, wie seit einiger Zeit feststeht, ein Gemisch von 1 Mol. Pyramidon und 1 Mol. der Verbindung (Pyramidon + + Diäthylbarbitursäure). Wenn so auch damit zu rechnen war, daß die Kristallfällungen des Pyramidons eintreten, so konnte doch nichts über die der Diäthylbarbitursäure vorausgesagt werden. Das Veramon wurde deshalb mit einer Anzahl von Reagenzien geprüft, die von mir bereits früher zum Nachweis von Barbitursäuren angewandt wurden[2]. Dabei zeigte sich folgendes: Bejahend verliefen die Reaktionen mit Kupfer-Pyridinlösung nach Zwikker und die Reaktion mit Ammonphosphat, verneinend die Reaktionen mit Bleiessig, Thalliumazetat, Jod und Brom. Mit letzterem wurden nur die feinen langen Nadeln erhalten, die auch mit Pyramidon allein auftreten.

3. Kristallfällungen der p-Chlorbenzoesäure.

Die Chlorbenzoesäure wird gelegentlich als Konservierungsmittel verwendet, und es sind im Schrifttum u. a. Verfahren beschrieben, die zu ihrem Nachweis im Schmelzkäse dienen sollen. Mit Rücksicht darauf, daß die bisher zu ihrer Identifizierung angegebenen Reaktionen wenig zahlreich sind, erschien es wünschenswert, den Nachweis noch durch eine oder andere Kristallfällung zu ergänzen. Da die p-Chlorbenzoesäure sehr schwer in Wasser löslich ist, so wurde zur Feststellung ihrer Kristallfällungen die Lösung ihres Kalziumsalzes — hergestellt durch Kochen mit Kalziumkarbonat und Wasser — verwendet. Man muß es dann allerdings vermeiden, als Reagenzien Sulfate zu verwenden, um nicht durch Bildung von Gips gestört zu werden[3]. Als geeignete Reagenzien erwiesen sich Silbernitrat, Merkuriazetat, Urannitrat und Aluminiumnitrat, sämtliche in festem Zustand.

[2] Apotheker-Ztg., **1933**, Nr. 54.

[3] Dieselben Reaktionen wie die Lösung des Kalziumsalzes zeigt natürlich auch die des Natriumsalzes.

Silbernitrat: Spieß-, säge- und schwertartige Gebilde, daneben kleine Plättchen mit unregelmäßigem Umriß und Stäbe, die bisweilen gekerbt sind. (Gr.-Konz. 1 : 2500.)

Merkuriazetat: Büschel und Sterne von Nädelchen. (Gr.-Konz. 1 : 2500.)

Urannitrat: In der Lösung 1 : 100 entstehen kleine sphärokristallinische Gebilde, in verdünnten Lösungen, so schon in 1 : 500, bilden sich Stäbchen und Nädelchen, meist in kleinen Büscheln. (Gr.-Konz. 1 : 2500.)

Aluminiumnitrat: Büschel kleiner, in den konzentrierteren Lösungen auch verzweigter Nadeln. (Gr.-Konz. 1 : 5000.)

Die Lösungen 1 : 100 geben auch mit den Nitraten des Cers und Lanthans Fällungen, in denen bald aus Nadeln zusammengesetzte Drusen auftreten.

Die o-Chlorbenzoesäure gibt weder diese Reaktionen noch die mit Urannitrat. Die 1%ige Lösung ihres Kalziumsalzes gibt mit Merkuriazetat neben amorfen Teilchen Drusen aus kleinen Stäben. Gegen Silbernitrat und Aluminiumnitrat verhält sie sich ähnlich wie die p-Chlorbenzoesäure, doch treten sämtliche Fällungen schon in 0,1%igen Lösungen nicht mehr ein.

Aus den Lösungen des Natrium- und Kalziumsalzes der beiden Säuren lassen sich selbstverständlich die freien Säuren auch durch verdünnte Salzsäure abscheiden. Die Grenzkonzentration für die p-Säure liegt bei 1 : 2500. Die Formen der so abgeschiedenen freien p-Chlorbenzoesäure sind bei Abscheidung aus verdünnten Lösungen nicht von denen zu unterscheiden, die mit Merkuriazetat, Urannitrat und Aluminiumnitrat entstehen. Es ist deshalb möglich, daß die mit diesen Salzen in den verdünnten Lösungen der p-chlorbenzoesauren Salze entstehenden Kristalle in der Hauptsache aus der — durch Hydrolyse entstandenen — freien Säure bestehen.

Zum Schlusse sei darauf hingewiesen, daß die — etwa durch Ausäthern isolierte — freie p-Chlorbenzoesäure auch der Mikrosublimation unterworfen werden kann. Unter normalem Druck erhält man so neben Körnchen Kristalle (Tafeln, Federn u. dgl., zum Teil in Rosetten). Kristallisiert man das Sublimat aus heißem Wasser, so erhält man Büschel verzweigter und gebogener Nadeln.

4. Über das Verhalten von Phenolen gegen sodaalkalische Jodlösung.

Während Phenol mit Jodjodkalium keine Fällung gibt, tritt eine solche ein, wenn gleichzeitig Soda vorhanden ist. Die zu beob-

achtenden Erscheinungen schwanken mit der Zusammensetzung des Reagens. Zu den im folgenden beschriebenen Versuchen diente eine Mischung von einem Teil konz. Jodjodkaliumlösung (Jod 0,5, Kaliumjodid 2, Wasser 2) und zwei Teilen gesättigter Sodalösung. Damit geben die meisten Phenole braune amorphe Fällungen, einige jedoch auch kristallinische[4].

Phenol: Sofort Nadelbüschel, am Rande lange feine, verzweigte Fäden.

p-Chlorphenol: Rasch Nadeln, meist in Büscheln, daneben amorphe Teilchen.

β-Naphthol: Neben braunen amorphen Teilchen lange farblose Nadeln.

Hydrochinon: Chinhydronkristalle, später dunkle amorphe Teilchen.

Die Phenolsäuren verhalten sich ähnlich wie die Phenole. So gibt auch Salizylsäure allmählich Nadelbüschel neben braunen amorphen Körnchen.

5. Über Kristallfällungen von Phenolsäuren mit p-Nitrosodimethylanilin.

Da p-Nitrosodimethylanilin mit vielen Phenolen Kristallfällungen gibt[5], so lag es nahe, auch die Phenolsäuren daraufhin zu untersuchen. So wurde gefunden, daß bejahend reagierten[6]: Salizylsäure, p-Oxybenzoesäure[7], Gallussäure, die drei Homosalizylsäuren (= o-, m- und p-Kresotinsäure) und α-Oxynaphthoesäure. Zur mikroskopischen Unterscheidung der genannten Säuren ist die Reaktion — ohne kristallographische Untersuchung — wenig geeignet, da die entsprechenden Formen — meist Stäbe oder Prismen — einander sehr ähnlich sind. Nur die p-Oxybenzoesäure hebt sich dadurch ab, daß bei ihr derbe viereckige Tafeln überwiegen.

6. Kristallfällungen des Isopropylantipyrins.

Das Isopropylantipyrin, ein kristallinisches Pulver, F. 99°, ist ein Bestandteil der von der Chem. Fabrik Hoffmann-La

[4] Später auftretende farblose Kristalle wurden nicht berücksichtigt.

[5] Behrens-Kley, Organische mikrochemische Analyse, S. 36.

[6] Reagens: Lösung von 0,1 g p-Nitrosodimethylanilin in 5 g Wasser; dazu 0,1 g Natriumazetat. Filtrieren.

[7] Über die Reaktion des p-Oxybenzoesäure-methylesters s. L. Rosenthaler Pharm. Zentralh., **74**, 289 (1933).

Roche in Basel in den Handel gebrachten Saridon-Tabletten.

Da Isopropylantipyrin in Wasser kaum löslich ist, so wurde zu den folgenden Reaktionen seine Lösung in verdünnter Salzsäure verwendet.

Kaliumdichromat: Über Tropfen Nadeln, Spieße, Stäbe, zum Teil Rosetten (Abb. 4).

Natriumperchlorat: Über Tropfen Nadeln, Spieße, Stäbe, Tafeln.

Reineckes Salz (gelöst): Erst amorph, dann Büschel feiner, verzweigter Fäden.

[Tetranitrito-Diammino-Cobalti-]-Kalium. Verzweigte Büschel gekrümmter Fäden (Abb. 5).

Kaliumjodid: Über Tropfen Spieße, Stäbe und mehreckige unregelmäßige Platten.

Über die Reaktion mit Zinnchlorür + Kaliumjodid s. 7.

Von den angeführten Reaktionen ist die mit Reineckes Salz am empfindlichsten: Gr.-Konz. 1 : 4000; Zinnchlorür + Kaliumjodid erzeugt Kristalle noch in der Lösung 1 : 2000, die Kobaltverbindung noch in der Lösung 1 : 1000.

7. Über die Kristallfällungen des Zinns mit Isopropylantipyrin.

Gibt man zu der Lösung von ein wenig Isopropylantipyrin in verdünnter Salzsäure einen Tropfen einer Zinn-(2)-Chloridlösung, so bilden sich — rasch nach Reiben — farblose Spindeln, Doppelpyramiden, Sterne, Drusen u. dgl. Wismut und Antimon geben keine entsprechende Reaktion. Die Reaktion ist für Zinn nicht sehr empfindlich; sie tritt noch mit einer 1%igen Zinn-(2)-Chloridlösung ein, aber nicht mehr mit einer 0,1%igen.

Man erhält eine empfindlichere und außerdem sehr charakteristische Reaktion, wenn man noch Kaliumjodid hinzusetzt. Man erhält über Tropfen, die bei Zusatz von viel Kaliumjodid orangeviolett gefärbt sind, dunkelorange Drusen, die zu Rosetten aus kleinen Spießen auswachsen können[8]. Die Kristalle bilden sich noch in einer Zinnlösung 1 : 5000. Wismuth und Antimon, die allein nur amorphe Niederschläge geben, verhindern die Reaktion.

[8] Nicht zu verwechseln mit den farblosen, aus Isopropylantipyrin und Kaliumjodid ohne Zinn entstehenden Kristallen.

8. Über eine Unterscheidung des Bariums von Kalzium und Strontium.

Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung eines Bariumsalzes mit einer 5%igen Lösung von 6-Chlor-5-nitrotoluolsulfosaurem Natrium[9], so erhält man zuerst Körnchen[10], dann strauchartig verzweigte, zum Teil gebogene Nadeln (Abb. 6). Kalzium- und Strontiumsalze reagieren selbst in 10%iger Lösung nicht, stören aber, wenn in größerer Menge anwesend, die Reaktion des Bariums. In 1%iger Lösung der drei Erdalkalisalze fällt die Reaktion noch bejahend aus. (Gr.-Konz. für $Ba^{\prime\prime}$ allein etwa 1 : 2000.)

9. Über eine Kristallfällung des Kobalts.

Versetzt man eine etwa 1%ige Lösung des Kobaltchlorids mit einigen Körnchen gelben Kaliumchromats, so erhält man einen braunen, amorphen Niederschlag; hatte man aber dem Kobaltchlorid Spuren bestimmter Salze, so von Aluminium, Mangan oder Zink, hinzugefügt, so beobachtet man das Auftreten brauner Nadeln, die je nach Umständen vereinzelt liegen oder Garben, Büschel, Sterne u. dgl. bilden. Leider ist die Reaktion sowohl für das Kobalt wie für die zum Zustandekommen nötigen anderen Kationen wenig empfindlich; doch ist sie dadurch von Interesse, daß Kristallbildung nur bei Gegenwart der genannten Salze eintritt.

10. Über eine empfindliche Farbenreaktion der Erdalkalien.

Die bereits bekannte Farbenreaktion, die Tannin mit den Hydroxyden der Erdalkalien gibt (je nach den Umständen bläuliche, blaugrüne oder grüne Färbung und Fällung), läßt sich zu einer recht empfindlichen Farbenreaktion der Erdalkalisalze umgestalten. Versetzt man z. B. 1 cm^3 der 1 : 10.000-Lösung eines Kalzium-Barium- oder Strontiumsalzes mit 1 cm^3 Tanninlösung (1 : 1000) und zwei Tropfen N 10-Lauge, so tritt zuletzt eine grünliche Färbung ein, die sich deutlich von der Färbung der gleichzeitig angestellten Blindprobe unterscheiden läßt. In konzentrierteren Lösungen können zuerst bläuliche oder blaugrüne Färbungen oder Fällungen auftreten.

[9] Präparat von Schuchardt in Görlitz.

[10] Die Körnchen sind vielleicht (?) Bariumsulfat; doch ist auch das Bariumsalz der 6-Chlor-5-nitrotoluolsulfosäure in Salzsäure schwer löslich.

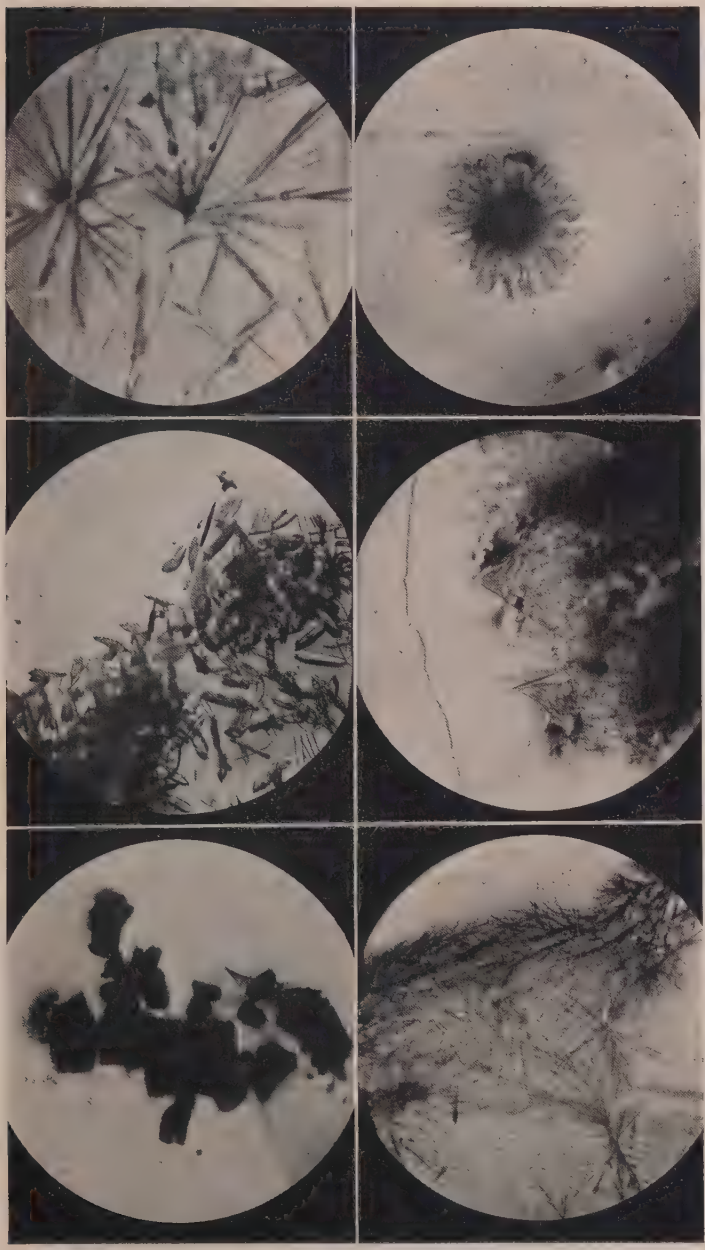


Abb. 1. Kodeinsilikofluorid. — Abb. 2. Pantokainsilikofluorid. — Abb. 3. Stovainsilikofluorid. — Abb. 4. Isopropylantipyrin + Kaliumdichromat. — Abb. 5. Dasselbe + [Tetranitrito-Diammino-Cobalti]-Kalium. — Abb. 6. Ba-Salz der 6-Chlor-5-nitrotoluolsulfosäure.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Sammelreferat.

Arsen, Antimon, Zinn, Wismut.

Von

Kurt Heller,

Prag.

(Eingelangt am 22. Dezember 1933.)

Über die bis zum Jahre 1926 veröffentlichten Methoden für den Nachweis und die Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn und Wismut wurde in den Büchern von F. Emich[1] und den Referaten von A. Benedetti-Pichler[2] berichtet.

Qualitativer Teil.

Rein mikrochemische Trennungsverfahren für die hier zu besprechende Elementegruppe sind nicht veröffentlicht worden. A. Scheinkmann[3] beschreibt einen systematischen Gang der Kationen aller fünf Gruppen unter Anwendung von 0,1 bis 0,15 g Analysenmaterial. Die Trennung der Sulfide der Arsengruppe führt er mit Hilfe von Kalilauge[4] durch. Aus dem wieder ausgefällten Sulfidgemisch wird Arsensulfid unter Anwendung von n/2-Ammoniak, das normal an Ammoniumchlorid ist, herausgelöst. Nach

---

[1] Mikrochem. Praktikum **(1931)** und Lehrb. der Mikrochemie **(1926)**, Bergmann-Verlag, München.

[2] Mikrochemie, **IV**, 39—41, 43—45, 119, 121 und 122 (1926), ferner „Fortschritte der Mikrochemie", 230—232, 235—237, 330, 331 und 334—336, herausgegeben von G. Klein und R. Strebinger, Verlag Deuticke, Wien.

[3] Ztschr. analyt. Chem., **83**, 176 (1931).

[4] Siehe W. Böttger, „Qualitative Analyse", 239 und 424, 4. bis 7. Aufl. (1925), Engelmann-Verlag, Leipzig.

den Versuchen von P. A. Epik[5] erscheint jedoch eine mikrochemische Trennung von Arsen, Antimon und Zinn auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Sulfide in Ammoniak und Ammoncarbonat nicht empfehlenswert. Erwähnenswert sind auch die Untersuchungen von L. Lehmann[6], welcher den Einfluß von Ammonsalzen auf die Fällung von Sulfiden der Kupfer- und Zinngruppe studierte.

Versuche, den Nachweis der einzelnen Elemente nebeneinander, unter möglichster Vermeidung von Trennungen durchzuführen, und zwar mit Hilfe weitgehend spezifischer und empfindlicher Reaktionen, meist Tüpfelreaktionen[7], beschreibt G. Gutzeit[8], der die hier zu besprechenden Elemente im Königswasserauszug nebeneinander und neben anderen Elementen nachweist. Ein von K. Heller und P. Krumholz[9] angegebener systematischer Gang wurde an zahlreichen Legierungen, welche neben anderen Metallen Antimon, Zinn und Wismut enthielten, erprobt[10]. Ein anderer Analysengang wurde von P. Krumholz[11] angegeben, ein weiterer von C. J. Nieuwenburg[12] empfohlen. Über eine eingehende Zusammenfassung der Anwendung von organischen Reagenzien siehe P. Falciola[13].

Allen diesen Methoden sind dort, wo es sich um den Nachweis vieler Metalle nebeneinander handelt, die spektrographischen Verfahren[14], welche oft ohne irgendeine vorhergehende Trennung durchführbar sind, bisher einwandfrei überlegen. Besonders der Versuch einer qualitativen Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie, wie ihn R. Bossuet[15] und be-

[5] Ztschr. analyt. Chem., **89**, 17 (1932).

[6] Journ. chem. Educat., **10**, 50 (1933), durch C., **1933**, I, 3220.

[7] Siehe F. Feigl, „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen", 1931, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig.

[8] Helv. chim. Acta, **12**, 829 (1929), siehe auch Mikrochemie, **VII**, 390 (1929).

[9] Mikrochemie, **VII**, 213 (1929). Über eine Vervollständigung dieses Ganges siehe F. Feigl, Qual. Analyse, l. c., 326.

[10] K. Heller, Mikrochemie, **VIII**, 33 (1930).

[11] Siehe F. Feigl, Qual. Analyse, l. c., 329.

[12] Mikrochemie, **IX**, 199 (1931).

[13] Industria chimica, **6** (1931), durch C., **1932**, I, 2208.

[14] Siehe am besten G. Scheibe, „Chemische Spektralanalyse" in „Phys. Methoden der anal. Chemie", **I** (1933), herausgegeben von W. Böttger, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig.

[15] Bull. Soc. chim. France, **37**, 1297 (1925).

sonders E. Bayle und L. Amy[16] und ferner A. Schleicher[17] unternehmen, ist sehr beachtenswert. Von letzterem werden die Metalle in zwei verschiedenen Gruppen auf einem Kupferdrahtnetz gefällt. Innerhalb der ersten Gruppe werden die hier zu besprechenden Metalle mit Quecksilber, Silber Blei und Kupfer gemeinsam abgeschieden und bis zu 10 γ jedes Stoffes[18], bei Anwesenheit aller anderen in Mengen von je 1 mg vorhandenen Metalle der Gruppe, spektrographisch sicher nachgewiesen. Über prinzipielle Anweisungen für die qualitative Spektralanalyse siehe auch W. Gerlach und K. Ruthardt[19]. Wie unentbehrlich aber chemische Trennungsmethoden bei Erkennung geringster Mengen eines Stoffes in Gegenwart sehr großer Mengen von Begleitstoffen sind, zeigen besonders die Methoden zum Nachweis von Spuren[20] Arsen.

Schließlich sei auf die Anwendung der polarographischen Methode von J. Heyrovsky[21] aufmerksam gemacht, welche für die Untersuchung sehr verdünnter (bis 10^{-6}n) Lösungen besonders geeignet ist. Man kann noch mit 0,1 ccm Flüssigkeit arbeiten, und außerdem wird die Lösung durch die Untersuchung nicht dauernd verändert.

Arsen.

Die Literatur über den spektrographischen Nachweis ist bei G. Scheibe[14] „Chemische Spektralanalyse" zu finden. Es lassen sich noch in Eisen[22] etwa 0,01% (und zwar nur im Bogen), in Kupfer und Messing[23] bis 0,03%, in Zink[24] bis 0,01% und in Blei[25] bis 0,03% Arsen gut nachweisen. Mittels des Abreiß-

[16] Compt. rend. Acad. Sciences, **185**, 268 (1927), und Bull. Soc. chim. (4), **43**, 604 (1928).

[17] Ztschr. Elektrochem., **39**, 2 (1933); Ref. Ztschr. angew. Chem., **45**, 244 (1932).

[18] Über den Arsennachweis siehe später.

[19] Ztschr. anorg. Chem., **209**, 337 (1932).

[20] Siehe F. Emich, Lehrb. der Mikrochemie, l. c., S. V.

[21] Mikrochemie, **XII**, 25 (1932).

[22] G. Scheibe, l. c., 46 und 53.

[23] G. Scheibe, l. c., 57.

[24] C. C. Nitchie, Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit., **1**, 1 (1929), durch G. Scheibe, l. c., 59.

[25] G. Scheibe, l. c., 60.

bogens lassen sich nach A. Czapek[26] 0,001 γ Arsen und auch weniger erkennen. W. Späth[27] gibt genaue Vorschriften zur Herstellung von Elektroden und definierten kleinsten Substanzmengen, diskutiert die Möglichkeiten, die Empfindlichkeit noch weiter zu steigern, und erreicht eine solche von 0,1 γ Arsen im Funken, also die gleiche, welche auch W. Gerlach[28] angibt. Nach E. Riedl[29] lassen sich 0,02 γ Arsen in festen Metallproben sicher nachweisen. Bei Verdampfung von 2 ccm Flüssigkeit, welche frei von Schwermetallen ist, liegt die Grenzkonzentration sowohl im Abreiß- wie auch im Flammenbogen bei 0,01% Arsen. Um diese Grenzkonzentration zu erhöhen, wurde von E. Riedl[29] eine Abscheidungsmethode ausgearbeitet, welche darauf beruht, daß sich beim langsamen (!) Eindampfen einer salzsauren Lösung (1 ccm + 1 Tropfen konz.-HCl) auf einem eintauchenden, 0,7 mm starken Kupferdraht, der bis auf die Spitze mit Emaillack isoliert ist, Arsen abscheidet; man kann so noch 0,5 γ mit Hilfe des Abreißbogens feststellen. In 0,1 mg Antimontrichlorid konnten noch 0,3% Arsen nachgewiesen werden. Kondensierte Entladung bewährte sich nicht. Über die Methode von A. Schleicher[17], bei der 100 γ Arsen neben je 1 mg Quecksilber, Silber, Blei, Wismut, Antimon und Zinn erkannt werden, siehe oben. Zur befriedigenden Abscheidung von Arsen ist freilich die Anwesenheit von Kupfer (3 mg) in der zu elektrolysierenden Lösung notwendig.

Über den mikroskopischen Nachweis von Arsen als Magnesiumammoniumarsenat neben Antimon, Wismut und Zinn siehe W. F. Withmore und F. Schneider[30]. Hier seien auch die von H. Tannenholz und K. B. Muir[31] gemachten Beobachtungen über den Arsennachweis in tierischen Geweben mittels H_2S erwähnt.

Prinzipiell neue Farbreaktionen für Arsen wurden in den letzten Jahren nicht gefunden. G. Sensi und G. Seghezzo[32] be-

[26] Mitt. d. Ra. Inst., Wien, **1930**, 268.

[27] Monatsh. Chem., **61**, 107 (1932).

[28] Ztschr. angew. Chem., **46**, 557 (1933).

[29] Ztschr. anorg. Chem., **209**, 356 (1932).

[30] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit., **2**, 173 (1930), durch Ztschr. analyt. Chem., **88**, 441 (1932).

[31] Arch. Pathology, **15**, 789 (1933), durch C., **1933**, II, 2712.

[32] Ann. chim. appl., **19**, 392 (1929), durch Mikrochemie, **VIII**, 210 (1930).

nutzen die Kakodylprobe. G. GUTZEIT[33] macht einige Tropfen Probelösung (Königswasserauszug) auf dem Uhrglas alkalisch, erhitzt mit Wasserstoffsuperoxyd und bringt Tropfen der filtrierten Probe mittels einer Kapillarpipette auf Filtrierpapier; dann entwickelt er entweder über konz. Salzsäure und erkennt Arsen an dem blaugrünen Fleck, der beim Tüpfeln mit alkoholischer 8-Oxychinolinlösung und nachher mit Ferrichlorid entsteht, oder er tüpfelt den feuchten Fleck mit Essigsäure und Silbernitrat. Nach F. FEIGL[34] sind noch 6 γ As_2O_3 an der braunroten Färbung zu erkennen, welche Arsenate mit Silbernitrat in essigsaurer Lösung geben; Chromverbindungen und Eisencyanide stören. Nach G. GUTZEIT[33] geben reduzierte Metavanadatlösung und Strychnin bei Anwesenheit von Arsen Rotfärbung. Über die Erfassung von 5 γ Arsen in 5 ccm Probelösung auf Grund der Bildung von Molybdänblau bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Arsenmolybdänsäure siehe F. FEIGL[35].

Zum Nachweis von geringen Mengen Arsen neben großen Mengen von Begleitstoffen wird es vor der eigentlichen Reaktion nach altbekannten Verfahren weitgehend isoliert, und zwar geschieht dies als Arsentrichlorid oder auch als Arsenwasserstoff. Die Überführung des Arsens in Arsenwasserstoff — die Grundoperation der Proben von MARSH und GUTZEIT (siehe auch im quantitativen Teil) — führt SCHEERMESSER[36] elektrochemisch durch und erzeugt dann einen Arsenspiegel. Ein zwischen Kathodenraum und Zersetzungsrohr eingeschaltetes U-Rohr genügt; es ist unnötig, Trockenmittel dazwischen zu schalten, welche Arsenwasserstoff absorbieren oder zersetzen. Über die Vermeidung von Zinkspiegeln bei der MARSH-BERZELIUS-Probe und über das unnötige Kalziumchlorid als Vorlage (da Watte bereits vollständig trocknet) siehe A. T. W. COLLEY und H. C. LOCKWOOD[37]. E. B. SVENSON[38] empfiehlt statt Zink Aluminium, das bei Verwendung von 15%iger

---

[33] Helv. chim. Acta, **12**, 829 und auch 720 (1929). Siehe auch Mikrochemie **VII**, 390 (1929).

[34] Qual. Analyse, l. c., 165.

[35] Mikrochemie, **I**, 14 (1923).

[36] Pharm. Ztg., **77**, 112 (1932).

[37] Journ. Soc. chem. Ind., **48**, 226 T (1929).

[38] Chemist. Analyst., **18**, 3, 5 (1929), durch C., **1929**, II, 2229.

Schwefelsäure durch Quecksilber- oder Kupfersalz aktiviert werden muß. E. Schoofs[39] glaubt wieder einmal darauf hinweisen zu müssen, daß Salpetersäure vor der Arsenprüfung im Apparat von Marsh entfernt werden muß. F. J. F. Muschter[40] weist Arsenspuren in Stanniol und H. Lührig[41] solche in Kakao nach. Über die Probe von Marsh siehe auch im quantitativen Teil.

Über die Gutzeit'sche Arsenprobe (siehe hauptsächlich im quantitativen Teil) liegt eine interessante Arbeit von A. A. King[42] vor. Es werden Flecke, die im gewöhnlichen Licht vollkommen unsichtbar sind, bei ultravioletter Bestrahlung gut erkennbar, so daß weniger als 0,1 γ nachweisbar sind. F. Feigl[43] gibt eine Anordnung, mit deren Hilfe 1 γ Arsen in 0,05 ccm erkennbar ist. Nach J. F. Reith[44] gelingt der Nachweis von Arsen neben der 20.000fachen Menge Antimon und der 40.000fachen Menge Wismut oder Eisen mit Hilfe der Gutzeit'schen Probe. I. M. Kolthoff[45] erfaßt 1 γ Arsen, wenn er nach Zugabe von 1 ccm, 1% Zinnchlorür enthaltender, 22%iger Salzsäure 0,1 g Aluminiumstäbchen zufügt und das Gas nach Passieren von Bleiwatte entlang einem 4 mm breiten Streifen Sublimatpapier einwirken läßt. Nach einer Stunde wird die Gelbfärbung beurteilt. Beim Entwickeln des Papiers mit Kaliumjodid ist Arsen neben der 5000fachen Menge Antimon nachweisbar. Besonders Quecksilber- und Kupfersalze stören. L. P. Mayrand[46] empfiehlt eine ähnliche Ausführung. Nach M. Daure[47] ist es besser, bei Verwendung von Aluminium (das meist siliciumhaltig ist) Sublimatpapier vorzulegen, da Silbernitrat mit Siliciumwasserstoff reagiert. G. Lockemann[48] verwendet Silbernitrat in stärkerer Lösung wie bisher und erreicht damit eine höhere Empfindlichkeit (Erfassungsgrenze 1 γ Arsen) als mit

[39] Bull. Soc. chim. Belg., **35**, 121, durch C., **1926**, II, 2209.
[40] Chem. Weekbl., **24**, 115 (1927), durch C., **1927**, I, 2112.
[41] Pharmaz. Zentralhalle, **67**, 1 (1926).
[42] Journ. chem. Soc. Ind., **47**, 304 (1928).
[43] Qual. Analyse, l. c., 164.
[44] Pharmac. Weekbl., **70**, 369 (1933), durch C., **1933**, I, 3746.
[45] Pharmac. Weekbl., **59**, 334 (1922), durch Ztschr. analyt. Chem., **67**, 303 (1926).
[46] Journ. Amer. pharm. Assoc., **20**, 637 (1931), durch C., **1932**, II, 95.
[47] Ann. chim. appl. (3), **10**, 320 (1928).
[48] Ztschr. angew. Chem., **46**, 467 und 431 (1933).

Quecksilbersalzen. Eine Verwechslung des Arsens mit Schwefel wird ohne Vorlage von Bleisalzfiltern vermieden. In einer gründlichen Untersuchung zeigen G. LOCKEMANN und B. F. VON BÜLOW[49], daß mit dieser 66%igen Silbernitratlösung und unter Verwendung eines ALLIHN'schen Rohres 0,1 γ Arsen nachgewiesen werden können. Sie betonen, daß Carbonate, Nitrate, Nitrite, Sulfide und auch viele organische Verbindungen stören; auch auf die übersichtliche Literaturzusammenstellung dieser Autoren[49] über die GUTZEIT'sche Probe sei hier verwiesen. F. MARTIN und J. PIEN[50] legen das Silbernitratpapier auf eine Rohröffnung von 2 mm Durchmesser und erkennen so noch 0,1 bis 0,5 γ Arsen. Die Dauer des Nachweises beträgt 30 Minuten. C. RAICHINSTEIN[51] gibt die Erfassungsgrenze beim GUTZEIT'schen Arsennachweis in Schwefelsäure mit 0,0000001% As_2O_3 an. Ein Reagenspapier stellt G. DENIGÈS[52] durch Tränken von nicht zu dünnem Filtrierpapier mit einer an Quecksilbersalz gesättigten Lösung von Kaliumquecksilberjodid[53] her.

Die Empfindlichkeit der Probe von REINSCH findet B. S. EVANS[54] an Kupferdraht zu 10 γ Arsen, und zwar in 100 ccm 20% Schwefelsäure und 2% Natriumchlorid enthaltender Lösung bei einstündigem Kochen. (Siehe auch im quantitativen Teil.) Die BETTENDORF'sche Probe ergibt beim Tüpfelnachweis nach F. FEIGL[55] eine Erfassungsgrenze von 1 γ Arsen; Chrom-, Kobalt- und Nickelsalze beeinträchtigen den direkten Nachweis, weshalb empfohlen wird, vorher eine Fällung des Arsens als Sulfid unter Zusatz von etwas Kaliumjodid als Katalysator vorzunehmen. Quecksilber wird nach Überführung des Arsens in glühbeständiges Magnesiumpyroarsenat entfernt. Mit Hypophosphit erfaßt J. M. KOLTHOFF[45] 4 γ Arsen in 1 ccm Lösung, wenn er unter Zusatz von 1 ccm dieser Reagenslösung von J. BOUGAULT oder richtiger von J. THIELE[56] und 4 ccm Salzsäure

[49] Ztschr. analyt. Chem., **94**, 322 (1933).
[50] Bull. Soc. chim. France (4), **47**, 646 (1930).
[51] C., **1930**, I, 2128.
[52] Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, **3**, 157 (1931), durch C., **1932**, I, 1272.
[53] Bull. Soc. Pharm., **68**, 207 (1930), durch C., **1931**, II, 1168.
[54] Analyst, **48**, 357 (1923), durch Ztschr. analyt. Chem., **65**, 146 (1924).
[55] Qual. Analyse, 1. c., 162.
[56] Ann. d. Chem., **265**, 55 (1891), siehe H. MATTHES, Pharm. Ztg., **71**, 1508, oder 1543 durch C., **1927**, II, 143.

eine Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt. E. Deussen[57] weist mittels Calciumhypophosphit (D. A. B. V) noch 10 γ Arsen in 1 g Substanz nach. Über Erläuterungen zu den Prüfungsvorschriften, den Arsennachweis mit Natriumhypophosphit (D. A. B. VI) betreffend, siehe A. Frerichs[58]. Auch Th. Gosset[59] empfiehlt den Nachweis mit diesem Reagens. G. Wallrabi[60] vergleicht die Methoden von Bettendorf und Thiele auf ihre Anwendbarkeit beim Arsennachweis in Eisenpräparaten. Dreiwertiges Eisen stört besonders die Natriumhypophosphitreaktion und wird mittels Kaliumjodid nach bestimmter Vorschrift in die zweiwertige Form übergeführt. W. P. H. van den Driessen Mareeuw[61] reduziert mit Eisenpulver; die Entfärbung mit Natriumsulfid macht ein nachheriges Ausschütteln des Schwefels mit Petroläther nötig. E. Brause[62] erreicht durch Zusatz von Zinnchlorür die normale Empfindlichkeit von 10 γ Arsen. Über den Nachweis von Arsen neben Selen nach dessen Abtrennung und der Abscheidung des Arsens mittels Ferrihydroxyd siehe E. Gufrin[63]. R. Dietzel und M. Siegert[64], ebenso G. Joachimoglu und J. Zeltner[65] weisen auf die Notwendigkeit hin, organische Substanz zu zerstören, wenn man mit Natriumhypophosphit (D. A. B. VI) prüfen will.

Über die Adsorption von dreiwertigem Arsen an Ferrihydroxyd berichtet J. H. Yoe[66]; er lehnt sich an bekannte Untersuchungen von G. Lockemann und M. Paucke[67] an. G. Lockemann[68] adsorbiert Arsen im Wasserstoffgas an Kohle, laugt diese aus, fällt Arsen mit Ferrihydroxyd und untersucht im Marsh-Liebig-Apparat. Beim Nachweis des Arsens im

---

[57] Arch. d. Pharm. u. Ber. d. Pharmaz. Ges., **264**, 355, durch C., **1926**, II, 2009.
[58] Apothekerzeitung, **43**, 610 (1928).
[59] Am. Soc. Sci. Bruxelles, Ser. B, **53**, 16 (1933), durch C., **1933**, II, 94.
[60] Pharmaz. Zentralhalle, **69**, 33 (1928), durch C., **1928**, I, 1309.
[61] Pharmac. Weekbl., **65**, 70 (1928), durch C., **1928**, I, 1307.
[62] Pharm. Ztg., **71**, 1398 (1926).
[63] Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, **65**, 152 (1927), durch C., **1928**, I, 1442.
[64] Apothekerzeitung, **44**, 1046 (1929).
[65] Pharm. Ztg., **73**, 422 (1928), durch C., **1928**, I, 2278.
[66] Journ. Amer. chem. Soc., **52**, 2785 (1930).
[67] Kolloidztschr., **8**, 273 (1911), und Ztschr. phys. Chem., **83**, 735 (1913).
[68] Ztschr. angew. Chem., **39**, 1126 (1926).

Leuchtgas adsorbierter[68] mit Brom. Zum Arsennachweis in Gläsern kocht G. LOCKEMANN[69] mit 2 n-Natronlauge aus, scheidet das Arsen nach dem Neutralisieren mittels Ferrihydroxyd ab und identifiziert mit Hilfe der Probe von MARSH. Über einen Nachweis von 2,5 γ Arsen in 0,1 g Glas siehe W. GEILMANN[70]. Aus den Angaben H. BLUMENTHALS[71] geht hervor, daß Arsen von einem Braunsteinniederschlag — erzeugt in schwach salpetersaurer Lösung durch 6 ccm 5%iger Mangannitrat- und 4 ccm n-Kaliumpermanganatlösung — mitgerissen wird.

A. F. LERRIGO[72] gibt eine Übersicht über die biologischen Methoden des Arsennachweises. Seine Versuche, aus Kulturen von Penicillium brevicaule flüchtige Arsenverbindungen zu entwickeln und nachzuweisen, verlaufen negativ. B. GOSIV[73] arbeitet mit Hyphomyceten von Penicillium arsenici und hält die biologischen Methoden den chemischen für überlegen.

Antimon.

Über den spektrographischen Nachweis von Antimon in Kupfer[23] (0,02%), in Zink[74], in Blei[25] (0,03%), in Wismut[75] und in Zinn[76] (0,08%) siehe die Literaturzusammenstellung in G. SCHEIBE's „Chemische Spektralanalyse"[14]. Die Methode von A. SCHLEICHER[17] zum Nachweis von 10 γ Antimon wurde bereits besprochen, ebenso die Abscheidungsmethode von E. RIEDL[29], bei deren Anwendung noch 0,05 γ Antimon in 1 ccm Flüssigkeit erkannt werden können. Über den Nachweis von Antimon in Kupfer siehe auch W. GERLACH und A. RUTHARDT[19].

In einer mikroskopischen Untersuchung von Metallgemischen identifizieren W. F. WITHMORE und F. SCHNEIDER[39] Antimon neben Arsen, Zinn und Wismut als Natriumpyroantimonat. J. M. KORENMANN untersucht einige Kristallfäl-

[69] Keram. Rundschau, **34**, 815 (1926), durch C., **1927**, I, 787.
[70] Glastechn. Berichte, **4**, 92, durch C., **1926**, II, 1325.
[71] Ztschr. analyt. Chem., **78**, 206 (1929).
[72] Analyst, **57**, 155 (1932), durch C., **1932**, I, 2743.
[73] C., **1928**, I, 2190.
[74] Siehe G. SCHEIBE, Chem. Spektralanalyse, l. c., 58.
[75] Siehe G. SCHEIBE, Chem. Spektralanalyse, l. c., 62.
[76] Siehe G. SCHEIBE, Chem. Spektralanalyse, l. c., 61.

lungen mit Antimon. So weist er noch 0,4 γ Antimon mit salzsaurer 2%iger oder auch 10%iger Urotropinlösung nach[77]. Mit einem anderen Reagens, das durch Auflösen von 1,2 g Kaliumjodid in 10 ccm 10%iger Urotropinlösung erhalten wird, lassen sich 0,05 γ Antimon erkennen[78]. Mit Brucinschwefelsäure und Kaliumbromid geben nach J. M. KORENMANN[79] noch 0,3 γ Antimon charakteristische Kristalle. Die Reaktion wird durch sehr viele Begleitstoffe gestört. Über den Nachweis von 0,2 bis 0,3 γ Antimon mittels Chinolin und Kaliumjodid berichtet derselbe Autor[80]. A. KUTZELNIGG[81] sucht Antimon auf Metalloberflächen, indem er einen Tropfen verdünnter Salpetersäure verdunsten läßt, mit verdünnter Salzsäure aufnimmt und dann die bewährte Caesiumjodostibitreaktion anwendet[82]. A. MARTINI[83] beschreibt Kristallbildungen von Antimon mit Piperazin. G. TAMMANN, H. HEINZEL und F. LAASS[84] weisen 0,01 bis 0,02% Sb in (0,2 g) gewalztem Cadmiumblech durch mikroskopische Betrachtung der Rückstände nach, welche beim Auflösen des Bleches in 50%iger Ammonnitratlösung entstehen. 0,1% Antimon sind auf dieselbe Weise in Kupfer und 0,05% Sb in 0,3 g Eisen[85] erkennbar, wenn man mit schwach schwefelsaurer 15%iger Ammonpersulfatlösung behandelt.

E. EEGRIWE[86] untersucht eine Reihe von Oxazinen und Xanthonfarbstoffen und findet im Rhodamin B (Tetraaethylrhodamin) ein brauchbares Reagens zum Nachweis von fünfwertigem Antimon neben Arsen und Zinn. Nach Lösen der ausgefällten Sulfide in Salzsäure (1 : 1) wird Antimon durch etwas Alkalinitrit in die fünfwertige Form übergeführt. Ein Tropfen der Probelösung wird nun zu 5 ccm 0,01%iger rosaroter, fluoreszierender Farbstofflösung gegeben. 0,5 γ Antimon geben neben der

[77] Pharmaz. Zentralhalle, **70**, 1 und 71 (1929).
[78] Pharmaz. Zentralhalle, **70**, 709 (1929).
[79] Pharmaz. Zentralhalle, **70**, 694 (1929).
[80] Pharmaz. Zentralhalle, **71**, 769 (1930), und Mikrochemie, **IX**, 223 (1931).
[81] Mikrochemie, **IX**, 363 (1931).
[82] Siehe F. EMICH, Lehrb. der Mikrochemie, l. c., 150 (1926).
[83] Mikrochemie, **VI**, 28 (1928).
[84] Ztschr. anorg. Chem., **176**, 143 (1928).
[85] G. TAMMANN und W. SALGE, Ztschr. anorg. Chem., **176**, 153 (1928).
[86] Ztschr. analyt. Chem., **70**, 400 (1927).

124.000fachen Menge Zinn (4) blauviolett gefärbte Schlieren. Chloride von Quecksilber, Gold, Thallium und Wismut, ferner Molybdate und Wolframate verursachen ebenfalls Farbänderung; auch größere Eisenmengen stören. F. FEIGL[87] tüpfelt 0,5 γ Antimon neben der 12.500fachen Menge Zinn, und auch TH. GOSSET[39] empfiehlt das Rhodamin B. Auf Phosphormolybdänsäurepapier lassen sich nach F. FEIGL[88] 0,2 γ Antimon neben Zinn (2) tüpfeln. Über die Erkennung von Antimon mittels Kaliumquecksilberjodid nach G. DENIGÈS[52] siehe unter „Arsen". O. BARKOVIČ[89] weist eben noch 10 γ Antimon neben der 100fachen Menge Zinn nach, indem er so lange Schwefelwasserstoffwasser in der Hitze zusetzt, bis sich ein Niederschlag bildet; beim Erkalten entsteht eine rote Fällung. G. GUTZEIT[33] versetzt den auf einem Uhrglas zum Sieden erhitzten Probetropfen mit festem Natriumthiosulfat und erkennt Antimon an der Bildung des zinnoberroten Niederschlages.

Die Erfassungsgrenze für die Prüfung mit Zinn auf einem Platinblech gibt W. BÖTTGER[90] mit 3 γ an. H. KOONE[91] empfiehlt die Verwendung von Kupferfolie statt des Platinbleches. Für diese Probe von REINSCH (siehe auch im quantitativen Teil) findet B. S. EVANS[54] eine Erfassungsgrenze von 10 γ Antimon, wenn er die Abscheidung unter den bei „Arsen" angegebenen Bedingungen vornimmt. F. J. MUSCHTER[40] berichtet über einen Nachweis des Antimons in Stanniol unter Anwendung der Probe von MARSH. Über die Adsorption von Antimon an Braunstein siehe im quantitativen Teil, sowie auch die Arbeit von H. BLUMENTHAL[71].

Zinn.

Eine Literaturzusammenstellung über den spektrographischen Nachweis von Zinn findet sich in dem bereits oft zitierten Buch G. SCHEIBE'S[14], in welchem über den Zinnachweis in Alu-

[87] Qual. Analyse, l. c., 169.

[88] Mikrochemie, **I**, 15 (1923), und Qual. Analyse, l. c., 168.

[89] Archiv. Hen. Farmaciju, Zagreb, **5**, 236, durch C., **1931**, II, 2186.

[90] Qualit. Analyse anorg. Verbindungen, 145, 146 und 121 in BERL-LUNGE, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, I. Bd., 8. Aufl. Verlag J. Springer, Berlin.

[91] Chem. Analyst, **21**, 4, 7 (1932), durch C., **1932**, II, 1045.

minium, Eisen, Kupfer und Messing (0,005%), ferner in Blei (0,002%) und in Zink (0,0006%)[24] referiert wird[92]. Den Nachweis von Zinn in Aluminium mit Hilfe von Magnesiumelektroden untersucht R. ADAN[93]. Über den Nachweis von Zinn (10 γ) nach A. SCHLEICHER[17] wurde bereits referiert.

W. F. WITHMORE und F. SCHNEIDER[30] benützen Goldchlorid und Oxalsäure zum Nachweis von Zinn[94] neben Arsen, Antimon und Wismut unter dem Mikroskop. J. M. KORENMANN stellt über Kristallfällungen des Zinns mit salzsauren Urotropinlösungen[77] (Erfassungsgrenze: 3 γ) und mit Kaliumjodid-Urotropinlösungen[78] (Erfassungsgrenze: 2 γ Zinn) Versuche an. (Siehe unter „Antimon".) Derselbe Autor kann noch 3 γ Zinn mittels Chinolin und Kaliumjodid nachweisen[80]. Über die mikroskopische Feststellung der Verteilung von Zinn in Stahl und Eisen siehe H. HONIGL[95]. G. TAMMANN und Mitarbeiter erkennen 0,02% Zinn in gewalzten Cadmium-, Kupfer-[84] und Eisenblechen[85]. (Siehe unter „Antimon".)

Die Farbreaktionen auf Zinn verlangen meistens, daß dieses in seiner zweiwertigen Form vorliegt. Wenn seine Reduktion durch metallisches Eisen erfolgt (wobei Antimon abgeschieden wird), so kann es neben dem entstandenen Ferroion sehr gut mit dem Azofarbstoff Diazingrün S (K) nach E. EEGRIWE[96] nachgewiesen werden. 5 ccm der blauen, schwach salzsauren 0,01%igen Farbstofflösung werden mit einigen Tropfen der reduzierten Probelösung unterschichtet; Violett- bis Rotfärbung zeigt (bis 2 γ) Zinn an. Als Tüpfelreaktion kann man nach F. FEIGL[97] ebenfalls noch 2 γ Zinn neben einem Leerversuch erkennen. Bei Anwendung von Kakothelin (einer Nitroverbindung des Brucins) als Reagens kann ebenfalls Eisen zur vorhergehenden Reduk-

---

[92] G. SCHEIBE, Chem. Spektralanalyse, l. c., 49, 56, 57 und 59.

[93] Bull. Ind. chim. Belg., 5, 447 (1927), durch G. SCHEIBE, Chem. Spektralanalyse, l. c., 180.

[94] Siehe auch W. F. WITHMORE und F. SCHNEIDER, Mikrochemie, **VIII**, 301 (1930).

[95] Mikrochemie, **VI**, 22 (1928).

[96] Ztschr. analyt. Chem., **74**, 225 (1928).

[97] Qual. Analyse, l. c., 172.

tion verwendet werden. G. GUTZEIT[33] verwendet dieses Reagens, das mit zweiwertigem Zinn eine Violett- bis Rotfärbung gibt. Diese Reaktion ist nach F. FEIGL[98] als Tüpfelreaktion viel empfindlicher; auf einem mit Kakothelin imprägnierten, nicht ganz trockenen Filtrierpapier (gelb gefärbt) erzeugen noch 0,2 γ Zinn deutliche Rotfärbung. Die Kakothelinreaktion empfehlen C. J. VAN NIEUWENBURG[12], G. SENSI und G. SEGHEZZO[32], TH. GOSSET[59] und andere[99]. Nach Reduktion des Zinns mit Magnesium tüpfeln F. FEIGL und J. NEUBER[100] auf Ammoniumphosphormolybdatpapier und erkennen noch 0,03 γ Zinn an der entstehenden Blaufärbung. N. A. TANANAEFF[101] tüpfelt 0,6 γ auf Sublimatpapier unter Zusatz von Anilin. Über den Nachweis von 0,04 γ Zinn durch Bildung von Ferrodimethylglyoxim siehe F. FEIGL[102]. Ebenfalls nach Reduktion mit Magnesium tüpfelt G. GUTZEIT[33] das Zinn mittels Goldchlorid, ein Reagens, welches auch von R. STREBINGER und H. HOLZER[103] verwendet wird; es entsteht eine blauschwarze Fällung. LIGOR BEY[104] beschreibt einen Nachweis des Zinns in vierwertiger Form mittels Resorcin und Ammoniak, welcher von Antimon nicht gestört wird. Die Blaufärbung soll noch in 0,0015%iger Lösung von $SnCl_2 . 2 H_2O$ sichtbar sein. Über die Anwendung von Tüpfelreaktionen zum Zinnachweis in Überzügen siehe H. GROSSMANN[105] und F. FEIGL[106], welcher sich der Kakothelinreaktion bedient. Diese Reaktion wird von letzterem und R. NOVAČEK[106] zum Nachweis des Zinns in Mineralien empfohlen, welche vorher mit Cyankali am Magnesiastäbchen aufzuschließen sind.

Eine Leuchtreaktion des Zinns, wie sie erstmalig von O. SCHMATOLLA[107] beschrieben wurde, veröffentlicht H. MEISS-

[98] Qual. Analyse, l. c., 173.
[99] Chem. Age, **28**, 411 (1933), durch C., **1933**, II, 747.
[100] Ztschr. analyt. Chem., **62**, 373 (1923), siehe auch Qual. Analyse, l. c., 170.
[101] Ztschr. anorg. Chem., **136**, 372 (1924), siehe auch Qual. Analyse l. c., 171.
[102] Chem.-Ztg., **43**, 861 (1919), durch Qual. Analyse, l. c., 170.
[103] Mikrochemie, **VIII**, 264 (1930).
[104] Bull. Soc. chim. France (4), **47**, 1192 (1930), durch C., **1931**, I, 117.
[105] Ztschr. Metallkunde, **23**, 96 (1931), durch C., **1931**, I, 3029.
[106] Qual. Analyse, l. c., 342.
[107] Chem.-Ztg., **25**, 468 (1901), und **54**, 831 (1930).

NER[108]. A. BALANDIN[109] macht auf die bekannte Störung durch Arsen und durch freie Schwefelsäure aufmerksam und befaßt sich gemeinsam mit E. SCHRÖER[110] mit der Erklärung dieser Leuchtreaktion. Eine Erfassungsgrenze von 0,03 γ Zinn finden F. FEIGL und H. J. KAPULITZAS[111], wenn sie nach Eindampfen eines Tropfens der Probelösung auf einem Magnesiastäbchen den Trockenrückstand mit konz. Salzsäure befeuchten und in den Reduktionsraum einer Mikroflamme halten. F. L. HAHN[112] entzündet den auf Zinnwasserstoff zu prüfenden Wasserstoff nach Passieren eines Wattefilters und hält ein wassergekühltes, außen mit konz. Salzsäure befeuchtetes Reagensglas an den Rand dieser Flamme; etwa 1 γ Zinn gibt einen blau leuchtenden Grenzsaum. F. L. HAHN[112] stellt ferner fest, daß das Leuchten erst eintritt, wenn sich das Wasser des Kühlrohres merklich über Zimmertemperatur erhitzt hat. Bei Untersuchung von Metalloberflächen läßt A. KUTZELNIGG[81] einen Tropfen konz. Salzsäure kurze Zeit einwirken, bringt die Flüssigkeit auf die Außenseite eines mit Wasser gefüllten Spitzröhrchens und prüft in der Bunsenflamme. Über den Zinnachweis in Gläsern ohne Silikataufschluß mit Hilfe dieser Leuchtreaktion berichtet J. HOFFMANN[113]. Über die Adsorption von Zinn an Braunstein siehe H. BLUMENTHAL[114].

Wismut.

Über den spektrographischen Nachweis von 10 γ Wismut neben je 1 mg Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Quecksilber, Blei und Silber nach A. SCHLEICHER[17] wurde bereits referiert. Ferner finden sich bei G. SCHEIBE[115] Angaben nebst Literatur über den Nachweis von Wismut in Kupfer oder Messing, Zink, Blei (bis 0,002%) und Zinn (bis 0,001%). Über die Erkennung von Wismut neben Aluminium berichtet R. ADAN[93].

[108] Ztschr. analyt. Chem., **80**, 247 (1930).
[109] Ztschr. anorg. Chem., **187**, 398 (1930).
[110] Ztschr. anorg. Chem., **189**, 258 (1930).
[111] Qual. Analyse, l. c., 174.
[112] Ztschr. analyt. Chem., **82**, 113 (1930).
[113] Sprechsaal, **65**, 82 (1932).
[114] Ztschr. analyt. Chem., **74**, 38 (1928), und **78**, 206 (1929).
[115] Chem. Spektralanalyse, l. c., 57—61.

P. W. SELWOOD[116] stellt Untersuchungen über die Erkennung von Wismut in seltenen Erden an. G. PICCARDI[117] weist geringe Wismutmengen in den Organen von mit Wismut behandelten Tieren nach, indem er die veraschte, mit Salzsäure angefeuchtete Substanz im Funkenspektrum zwischen vertikalen Goldelektroden aufnimmt. SHINICHI OKAJIMA[118] findet Wismut in Organen bei Japanern auf spektrographischem Wege. Über den Nachweis von Wismut mit Hilfe der polarographischen Methode von J. HEYROVSKY[21] in 2 ccm einer Lösung, welche 10^{-5} Grammäquivalent im Liter enthält, berichtet K. SUCHY[119].

W. F. WITHMORE und F. SCHNEIDER[30] verwenden die Kristallfällung von Wismut als Kaliumwismutsulfat zu seiner Erkennung neben Arsen, Antimon und Zinn. Auf die gleiche Weise erkennen R. STREBINGER und H. HOLZER[103] das Wismut im Verlaufe eines für das Punzierungswesen wichtigen mikrochemischen Analysenganges. Über Kristallfällungen des Wismuts mit salzsaurer 2%iger und 10%iger Urotropinlösung berichtet J. M. KORENMANN[77] (Erfassungsgrenze: 0,4 γ Wismut). Mit einem aus Urotropin und Kaliumjodid hergestellten Reagens kann J. M. KORENMANN[78] noch 0,05 γ Wismut nachweisen. Derselbe Autor berichtet über eine Untersuchung von Brucinschwefelsäure und Kaliumbromid als Reagens auf Wismut[79]. Über die Verwendung von Chinolin und Kaliumjodid siehe ebenfalls J. M. KORENMANN[80] (Erfassungsgrenze: 0,1 bis 0,2 γ Wismut). A. MARTINI[83] beschreibt Kristallbildungen von Piperazin mit Wismut. Über dessen Erkennung in gewalzten Blechen aus Kupfer (0,1% Wismut) und Cadmium (0,01% bis 0,02% Wismut)[84] siehe unter „Antimon". Einen Nachweis von Wismut in Entzündungsknötchen als Cinchoninbijodid und Kaliumwismutthiosulfat gibt J. LEBROUCQ[120] an.

A. BENEDETTI-PICHLER[121] untersucht in vorbildlicher Weise die

[116] Ind. Eng. chem. Analyt. Edit., **2**, 93, durch C., **1929**, I, 3466.

[117] Atti R. Acad. Lincei (6), **10**, 258 (1929), durch C., **1930**, I, 2773.

[118] Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto, **13**, 417 (1931), durch C., **1932**, II, 78.

[119] Collect. Trav. chim. Tschechoslovaquie, **3**, 354 (1931), ref. in C., **1932**, II, 1659.

[120] Journ. Pharm. Chim., **9**, 524 (1929), durch C., **1929**, II, 1188.

[121] Ztschr. analyt. Chem., **70**, 257 (1927).

Eignung des Kaliumcobalticyanids, dessen Darstellung er beschreibt[122], zum Nachweis für Wismut. Durch Einbringen eines Körnchens Reagens in 0,1 ccm schwach salpetersaurer Probelösung können noch 0,01 γ Wismut erkannt werden. Die an und für sich sehr charakteristischen Kristalle bleiben durch 10%ige Kalilauge unverändert und bilden bei Zusatz von alkalischer Stannitlösung unter Beibehaltung der Form metallisches Wismut; seine Beobachtung erfolgt unter Anwendung eines weißen Hintergrundes. Salpetersäure und auch Schwefelsäure (bis 10%) sind ohne Einfluß auf die Empfindlichkeit der Kaliumcobalticyanidreaktion, Chlorion beeinträchtigt sie, während Kalium, Natrium, Erdalkalien und Aluminium den Nachweis nicht merklich stören. Bei Anwesenheit von nicht mehr als der gleichen Menge eines Metalles, welches ebenfalls durch das Reagens gefällt wird (also Kupfer, Cadmium, Zink, Silber oder Quecksilber) lassen sich noch Wismutmengen unter 1 γ erkennen und 1 γ Wismut bei Anwesenheit gleicher Mengen Antimon. Säuren des Arsens können bis zur fünffachen Menge zugegen sein, neben 4 γ Thalloion sind 0,2 γ Wismut nachweisbar. A. Benedetti-Pichler[121] studiert auch die Änderung des Kristallhabitus durch bestimmte Lösungsgenossen, wie Blei (Nachweis von 0,01 γ Wismut neben der zwölffachen Menge mit Hilfe typischer somatoider Mischkristallformen), Quecksilber, Zinn, Calcium und Magnesium. Weiterhin beschreibt er[121] eine Trennung von Blei, Kupfer, Quecksilber und Cadmium, überprüft diese in verschiedenen Mischungen und kann 1 γ Wismut neben 100 mg Blei oder 10 mg Kupfer nachweisen.

Nach W. Böttger und B. M. Schall[123] kann die Trübung des Oxychlorids, welches aus 5 γ Wismut in einem Volum von 10 ccm entsteht, mit Hilfe des angegebenen Beleuchtungsapparates erkannt werden. Die Gelbfärbung, welche geringe Wismutmengen mit Kaliumjodid geben, gestattet nach W. Böttger[30] den Nachweis von 3,4 γ Wismut in 10 ccm Gesamtvolumen; freies Jod ist mit Chloroform auszuschütteln. A. Portnow und W. Skorzow[124] weisen auf dem gleichen Wege

[122] Nach C. Zwenger, Ann. d. Chem., **62**, 163 (1847).

[123] Emich-Festschrift, **1931**, 30.

[124] Pharm. Journ. (russ.), **1928**, 534, durch C., **1929**, I, 114.

2,5 γ Wismut in 1 ccm nach. Tüpfelversuche von G. LOCHMANN[125] ergaben keine mikrochemischen Erfassungsgrenzen. G. GUTZEIT[33] tüpfelt Wismut mit Cinchonin und Kaliumjodid, einem Reagens, für welches F. FEIGL und F. NEUBER[100] bereits die Erfassungsgrenze zu 0,14 γ Wismut bestimmt und die Grenzverhältnisse zu Blei, Kupfer, Quecksilber und Cadmium studiert haben[126]. Auch G. SENSI und G. SEGHEZZO[32] verwenden diese Reaktion. Von diesen Autoren wird auch die Gelbfärbung, welche Thioharnstoff mit Wismut gibt (siehe im quantitativen Teil), zu dessen Nachweis herangezogen. P. W. DANCKWORTT und E. PFAU[127] erkennen noch 1 γ Wismut, wenn sie den mit Chininsulfat und Kaliumjodid erhaltenen Niederschlag mikroskopisch überprüfen; sie untersuchen mit dieser Reaktion tierische Organe. R. SAZERAG und J. POUZERGUES[128] empfehlen ein Reagens, welches durch Vermischen gleicher Volumina 4%iger Kaliumjodidlösung mit schwefel- oder salpetersaurer 2%iger o-Oxychinolinlösung hergestellt wird: Die Färbung des erhaltenen Niederschlages unterscheidet sich von dem der Eisenverbindung. Bei Verdünnungen von 1 : 10^6 ist der sich nach einigen Tagen absetzende Niederschlag unter dem Mikroskop zu prüfen. Über die eben beschriebene Reaktion berichteten schon früher R. BERG und O. WURM[129]. Diese erkennen noch 3,6 γ Wismut in 4 ccm n/10-Schwefelsäure an dem feuerroten Niederschlag, welcher sich nach mehrstündigem Stehen bildet, wenn man 2 ccm schwefelsaure 1%ige o-Oxychinolin- und 2 ccm n/10-Kaliumjodidlösung zugibt; Chlorion stört, ebenso Quecksilber, Blei, Silber und Thallium. Über diese Reaktion siehe auch im quantitativen Teil. Eine Tüpfelreaktion auf Filtrierpapier mit Tetraacetylammoniumhydroxyd, wobei gegebenenfalls ein roter Fleck entsteht, empfiehlt G. GUTZEIT[33]. J. TAMCHYNA[130] weist Wismut mit Hilfe von wäßriger technischer Viskoselösung, deren Zellulosegehalt 0,05% beträgt, in salzsaurer Lösung nach; als Tüpfel-

[125] Ztschr. analyt. Chem., **85**, 241 (1931).
[126] Siehe auch Qual. Analyse, l. c., 142.
[127] Arch. der. Pharm., **263**, 502 (1925).
[128] Compt. rend. Soc. Biol., **109**, 79 (1932), durch C., **1932**, I, 1809.
[129] B., **60**, 1669 (1927).
[130] Chem. listy, **24**, 31 (1930).

reaktion mit 0,05 ccm Probelösung ausgeführt, lassen sich noch 0,5 γ Wismut erkennen. Kupfer muß als Cyanid, Blei als Sulfat unschädlich gemacht werden; auch Kobalt stört. H. Bucherer und F. W. Meier[131] erreichen mit der von R. Berg und M. Teitelbaum[132] zur Fällung von Wismut angegebenen Selenigen Säure eine Erfassungsgrenze von 6,2 γ Wismut in 1 ccm Lösung, wenn ein Tropfen n/200 Selenige Säure zugegeben und eine Minute stehengelassen wird. Mit diesem Reagens geben alle Metalle der vierten Gruppe des periodischen Systems, ferner Quecksilber, Eisen (3) und Silber eine Fällung[132]. Erwähnt sei auch noch die von H. Kubina und J. Plichta[133] untersuchte Reaktion des Wismuts mit Dimethylglyoxim, ferner der orangegelbe Niederschlag, den auch dieses Metall mit Schwefelkohlenstoff und Hydroxylamin gibt[134], und schließlich eine ergebnislose Untersuchung verschiedener Phenylazo-o-Oxychinoline auf ihre Eignung als Wismutreagens von G. Gutzeit und R. Monnier[135]. Mit der Probe von Reinsch wird nach B. S. Evans[94] die mikrochemische Erfassungsgrenze (von 10 γ Wismut) eben erreicht, wenn man 100 ccm Lösung, welche 20%ig an Essigsäure und 2%ig an Natriumchlorid ist, eine Stunde lang kocht. Über die Adsorption von Wismut in salpetersaurer Lösung an Quecksilberoxyd oder auch an Braunstein siehe H. Blumenthal[114].

Ein sehr guter Nachweis des Wismuts wird von F. Feigl und P. Krumholz[136] angegeben. Er beruht darauf, daß die Reduktion von Bleisalzen durch alkalische Stannitlösung bei Anwesenheit von Wismutspuren außerordentlich beschleunigt wird. Während man mit alkalischer Stannitlösung allein etwa 1 γ Wismut auf der Porzellantüpfelplatte nachweisen kann, ist die Reaktion bei Anwesenheit von Blei etwa 100mal empfindlicher. Die Herstellung der stets frisch zu bereitenden Reagenslösung erfolgt durch Mischen gleicher Volumina 25%iger Na-

[131] Ztschr. analyt. Chem., **83**, 359 (1931).
[132] Ztschr. anorg. Chem., **189**, 101 (1930).
[133] Ztschr. analyt. Chem., **72**, 11 (1927).
[134] Chemist Analyst, **18**, 1, 22, durch C., **1929**, I, 2560.
[135] Helv. chim. Acta, **16**, 233 und 485 (1933).
[136] B., **62**, 1138 (1929), siehe auch Qual. Analyse, l. c., 144.

tronlauge und einer Lösung, welche durch Auflösen von 5 g Zinnchlorür in 5 ccm Salzsäure und Verdünnen mit Wasser auf 100 ccm erhalten wird. Bei der Tüpfelprobe kommt zu 1 Tropfen salzsaurer Probelösung 1 Tropfen gesätt. Bleichloridlösung (oder auch 3%ige Bleiacetatlösung) und 2 Tropfen Stannitlösung. Bei größeren Mengen Wismut entsteht sofort metallisches Blei, kleinere Mengen, bei welchen eine parallele Blindprobe mit Salzsäure nötig ist, geben nach wenigen Minuten eine Braunfärbung. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,01 γ in 0,05 ccm. Salpetersäure setzt die Empfindlichkeit des Nachweises herab. Silber, Kupfer und Quecksilber stören. Wenn man das Kupfer nach Zusatz von je einem Tropfen Bleisalzlösung und 2 n-Natronlauge mit einem Tropfen 5%iger Kaliumcyanidlösung komplex bindet und dann zwei Tropfen Reagenslösung zufügt, so kann man bei Anstellung eines Blindversuches mit 1%iger Kupfersulfatlösung noch 0,1 γ Wismut neben 1 mg Kupfer erkennen. Quecksilbersalze müssen durch schwaches Glühen entfernt werden; es lassen sich dann noch 0,05 γ Wismut neben 0,5 mg Quecksilber erkennen. Im Reagensglas werden 0,02 γ in 1 ccm bei Zugabe von zwei Tropfen 3%iger Bleiacetat- und 3 ccm Stannitlösung sicher neben einem Blindversuch nachgewiesen. Die Grenzkonzentration ist $1 : 5 \cdot 10^7$. Diese induzierte Reaktion von F. Feigl und P. Krumholz[136] wird von K. Heller[10] und P. Krumholz[9] verwendet; auch C. J. van Nieuwenburg[12] empfiehlt sie. Von H. K. Barrenscheen und M. Frey[137] wird sie auf ihre Brauchbarkeit zum Nachweis von Wismut im Harn untersucht. 1 γ Wismut ist in 100 ccm Harn nachweisbar: Über die Einzelheiten siehe die Originalarbeit.

Bei Abwesenheit von Antimon und Mangan ist der eben beschriebenen Reaktion von F. Feigl und P. Krumholz[136] die von J. Donau[138] angegebene Lumineszensreaktion noch überlegen, wenn man sie nach F. Emich[139] ausführt. Zu dieser Reaktion sind eine Wasserstoffflamme, etwas reines Calciumcarbonat und zwei nebeneinander in einem Glasstabe eingeschmolzene Platindrähte nötig. Die Erfassungsgrenze ist 0,0001 γ Wismut.

---

[137] Pregl-Festschrift, **1929**, 1.
[138] Monatsh. Chem., **34**, 949 (1913).
[139] Lehrb. d. Mikrochemie, **1926**, l. c., 153.

Quantitativer Teil.

S. B. de Rubies und M. A. Bargues[140] veröffentlichen eine spektrographische Methode, welche auch zur Bestimmung der hier zu besprechenden Elemente dient. Näheres siehe in der Originalarbeit. Eine Trennung von Arsen, Antimon und Zinn ist von H. Biltz[141] und Mitarbeitern makrochemisch mustergültig ausgearbeitet worden. Sie baut sich auf die Verfahren von W. Plato[142], W. Hartmann[143] und K. K. Järvinnen[144] auf und sollte auf ihre mikrochemische Brauchbarkeit überprüft werden. Über die Verwendung des Perlenrohres von F. Pregl zum Aufschluß arsen- und antimonhaltiger, sulfidischer Mineralien im Chlorstrom berichtet A. von Endredy[145].

Arsen.

Über die spektrographische Bestimmung von Arsen (bis 0,08%) in Blei siehe H. W. Brownsdon und E. H. S. van Someren[146]. Eine Tabelle zur quantitativen Bestimmung gibt E. Riedl[29]. Die Bestimmung von Arsen nach der polarographischen Methode von J. Heyrovsky[147] gelingt auch neben Zinn, wenn durch einen Überschuß an Bariumhydroxyd die Abscheidungspotentiale hinreichend weit getrennt werden.

Eine gravimetrische Bestimmung des Arsens als Trisulfid wird von E. Schwarz-Bergkampf[148] bei Einwaagen von einigen Milligramm Arsentrioxyd mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,2% (relativ) durchgeführt. Über eine Arsenbestimmung in organischen Substanzen nach H. Lieb und O. Wintersteiner[149] unter Verwendung von Filterstäbchen siehe K. Heller und K. Meyer[150].

---

[140] Ztschr. anorg. Chem., **215**, 205 (1933).
[141] Ztschr. analyt. Chem., **81**, 82 (1930).
[142] Ztschr. anorg. Chem., **68**, 26 (1910).
[143] Ztschr. analyt. Chem., **58**, 148 (1919).
[144] Ztschr. analyt. Chem., **62**, 192 (1923).
[145] Ztschr. analyt. Chem., **89**, 100 (1932).
[146] Journ. Inst. Met. Nr. 2. **46**, 97 (1931), durch G. Scheibe, Chem. Spektralanalyse, l. c., 99 und 180.
[147] Mikrochemie, **XII**, 45 (1932).
[148] Ztschr. analyt. Chem., **69**, 321 (1926).
[149] Mikrochemie, **II**, 79 (1924).
[150] Ztschr. analyt. Chem., **71**, 118 (1927).

Versuche von K. HELLER[151], die organische Substanz in einem Mikro-Gasparini zu zerstören und dann das Arsen als Magnesiumpyroarsenat zu bestimmen[152], ergeben brauchbare Werte; die Methode bietet aber gar keinen Vorteil gegenüber bekannten Verfahren. Über die Anwendung von gravimetrischen Mikro-Arsenbestimmungen[149] in der Technik berichten A. MEIXNER und F. KRÖCKER[153].

Die titrimetrische Bestimmung des dreiwertigen Arsens unter Verwendung n/200-Jodlösung benützt E. SANDOLIN[154] bei Untersuchungen über das Vorkommen von Arsen in den Organismen von Fischen. Die gleiche von J. BERG[155] ausgearbeitete Methode, welche aus der Zerstörung der organischen Substanz mit Schwefel-Salpetersäure, Destillation des Arsentrichlorids und dessen jodometrischer Bestimmung besteht, verwendet A. BERNT[156] für Organe nach deren Veraschung mit Salpetersäure. Auch E. KAHANE[157] empfiehlt diese jodometrische Bestimmung, benützt aber zur Veraschung Perchlorsäure. Die übrige Aufarbeitung erfolgt nach dem beachtenswerten Verfahren von E. SCHULEK und P. v. VILLECZ[158], welches die Bestimmung von etwa 0,2 bis 10 mg Arsen in Gegenwart von organischen Substanzen (Veraschung der 1000fachen Menge mit Schwefelsäure und Perhydrol), Haloiden (150fache Menge), Erdalkalien, Eisen, Blei, Quecksilber, Silber und Zink gestattet. Ohne vorhergehende Trennung wird nach Reduktion mit Hydrazinsulfat mit n/100/Kaliumbromat titriert[159]. Einzelheiten siehe im Original. Gründliche Untersuchungen über die Mikrobestimmung von 1 bis 3 mg Arsen besonders in Pflanzenschutzmitteln (50 bis 150 mg) veröffentlichen A. TERENY und J. PASKUJ[160].

---

[151] Mikrochemie, **VII**, 208 (1929).

[152] Siehe F. PREGL, Die quant. org. Mikroanalyse, 2. Aufl., **1923**, 159, Verlag J. Springer.

[153] Mikrochemie, **V**, 129 (1927).

[154] Dansk. Tiddsk. Farmaci, **2**, 186, durch C., **1928**, II, 1110.

[155] Biochem. Ztschr., **161**, 195 (1925).

[156] Ann. chim. appl. (2), **9**, 129, durch C., **1927**, II, 304.

[157] C. R. hebt. Seances Acad. Sci., **195**, 48 (1932), durch C., **1933**, I, 1172.

[158] Ztschr. analyt. Chem., **76**, 91 (1929).

[159] P. VILLECZ, Ber. Ungar. pharm. Ges., **4**, 313 (1928), durch C., **1928**, II, 2173.

[160] Ztschr. analyt. Chem., **84**, 416 (1931).

Nach Zerstörung der organischen Substanz mit Schwefel-Salpetersäure wird das Arsentrichlorid in einer eigens angegebenen Apparatur überdestilliert und mit Kaliumbromat titriert; der Fehler beträgt etwa 3 γ. Ähnlich verfahren H. JESSER und A. SCHREMPF[161] bei Bestimmung des Arsens in Leichenaschen und erhalten bessere Ergebnisse als mit der MARSH'schen Methode. Eine potentiometrische Mikrotitration von dreiwertigem Arsen mittels n/1000-Kaliumbromat geben E. ZINTL und K. BETZ[162] an. Mengen von etwa 1 mg Arsen in 5 bis 15 ccm lassen sich auch in Gegenwart relativ großer Mengen Kupfer mit einer Abweichung von $\pm$ 2% bestimmen. TH. FELLENBERG[163] schließt die arsenhaltige organische Substanz (100 g frische oder 20 g getrocknete Organe, Fette, Öle, Eigelb, Blut, Harn, Bier usw.) mit Schwefelsäure und Perhydrol auf, isoliert nach der Arsentrichloriddestillation als Arsentrisulfid und titriert mit Hilfe von n/100-Lösungen von Kaliumpermanganat und Oxalsäure. Über eine gute titrimetrische Bestimmung von fünfwertigem Arsen, welche den Zwecken der Elementaranalyse dient, berichten O. WINTERSTEINER und H. HANNEL[164]. Über die Zerstörung von 7 bis 12 mg organischer Substanz siehe die Originalarbeit. Nach Einwirkung von Jodion wird das frei gewordene Jod mit n/100-Thiosulfatlösung titriert. Der Einfluß der Säurekonzentration und der Luftoxydation sowie die Bereitung und Stellung des Thiosulfats werden neuerdings untersucht und der Blindwert ermittelt. Näheres im Original. A. BERNT[165] findet dieses Verfahren bei Gegenwart von Eisen nicht anwendbar. P. SZENDRÖ und G. FLEISCHER[166] bestimmen Arsenmengen von 0,05 mg in 1 g Organen nach dieser zuverlässigen Methode von O. WINTERSTEINER[164].

Ein kolorimetrisches Verfahren stützt sich auf die Tat-

[161] Deutsche Ztschr. ges. gerichtl. Med., **20**, 278 (1933), durch C., **1933**, I, 2728.

[162] Ztschr. analyt. Chem., **74**, 341 (1928).

[163] Mitt. Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, **20**, 321 (1929), und Biochem. Ztschr., **218**, 292 (1930).

[164] Mikrochemie, **IV**, 155 (1926).

[165] Journ. Pharm. Belg., **12**, 1089 (1930), durch C., **1931**, I, 1323.

[166] PREGL-Festschrift, **1929**, 323.

sache, daß Arsenmolybdänsäure unter geeigneten Bedingungen reduziert (mit Zinnchlorür, Hydrazinsulfat usw.), unter Bildung von Molybdänblau reagiert und die blaue Farbe dann kolorimetriert werden kann. Ein Nachteil dieser Methode — in welcher Ausführung immer sie durchgeführt wird — ist, daß die meist vorhandene Phosphorsäure entfernt werden muß. Über eine derartige Arsenbestimmung berichtet neuerdings G. Denigès[167]. Nach seiner Methode bestimmen W. R. G. Atkins und E. G. Wilson[168] 0,2 bis 0,4 γ Arsen in 100 ccm; ähnlich verfahren A. Poljakow und N. Kolohobow[169], die bei Bestimmungen in Harn und Blut erst einmal mit Königswasser zur Trockne verdampfen. Ferner sei auf die Untersuchungen von E. Tschopp[170] hingewiesen. G. E. Youngburg und J. E. Farber[171] fällen das Arsen nach Zerstörung des organischen Materials als Sulfid: In der oxydierten Lösung kann es noch in Verdünnungen von $1 : 10^7$ kolorimetrisch bestimmt werden. Sehr beachtenswert sind die systematischen Untersuchungen von E. Truog und A. H. Meyer[172], welche auf den Einfluß von Begleitstoffen hinweisen. Nach ihren Untersuchungen stören 0,0007% SiO_2 und 0,0004% Ferriion. Aluminium-, Mangano- und Ferroionen sind unschädlich, Titan bis 0,002%, Nitrat bis 0,01% N und Calcium oder Magnesium bis 0,1% der Oxyde. Mit dem Hinweis, daß die blaue Farbe (welche beim Versetzen des gelben arsenmolybdänsauren Ammonsalzes mit Zinnchlorür usw. entsteht) bei einem Überschuß an Reduktionsmitteln durch Bildung niedriger, ungefärbter Oxyde des Molybdäns allmählich verschwindet, ändert Sch. R. Zinzadze[173] die Versuchsbedingungen im Prinzip derart, daß er die Probe mit einer nach genauer Vorschrift hergestellten Molybdänblaulösung zusammenbringt, welche kein überschüssiges Reduktionsmittel enthält. Über die Darstellung von

[167] Pregl-Festschrift, **1929**, 27, siehe auch Compt. rend. Acad. Sciences, **171**, 802 (1920).

[168] Biochem. Journ., **20**, 1223 (1926), durch C., **1927**, I, 2452.

[169] Biochem. Ztschr., **213**, 375 (1929).

[170] Helv. chim. Acta, **15**, 793 (1932).

[171] Journ. Lab. clin. Med., **17**, 363 (1932), durch C., **1932**, II, 573.

[172] Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit., **1**, 136, durch C., **1929**, II, 1566.

[173] Ztschr. Pflanzenernährung und Düngung, **16**, 129 (1930), und **23**, Abt. A, 447 (1932), ferner Österr. Chem.-Ztg., **32**, 116 (1929).

Molybdänblaulösungen, welche gegen Kieselsäure unempfindlich sind, und über andere Einzelheiten der auch für die Bestimmung der Arsensäure in Bodenauszügen ausgearbeiteten Methode sei auf die Originalarbeiten verwiesen[173]. H. KLEINMANN[174] bestimmt Arsensäure bis zu Mengen von 0,5 γ Arsen auf nephelometrischem Wege. Die Trübung wird mit einem Reagens erzeugt, das durch Schütteln von einem Volumteil 1%iger Kaliummolybdatlösung mit zwei Volumteilen n-Salzsäure und einem Volumteil 2%iger Cocainlösung hergestellt wird. Das Gemisch wird so oft filtriert, bis es klar bleibt. Antimon stört nicht. Über die Veraschung von Blut, Harn, Geweben usw. (mit Schwefel-, Salpetersäure), die Destillation als Arsentrichlorid und die weitere Aufarbeitung siehe die Originalarbeiten.

Die Genauigkeit der Methode von GUTZEIT (siehe auch im qualitativen Teil) untersuchen J. W. BARNES und C. W. MURRAY[175]. Unter gewöhnlich technischen Bedingungen beträgt der Fehler im Mittel 4 γ Arsen. J. R. NELLER[176] findet einen mittleren Fehler von 6,7 bis 8,6%. Aus seinen eingehenden Untersuchungen sei hervorgehoben, daß es gleichgültig ist, ob bei 18° oder 33° gearbeitet wird. G. LOCKEMANN und B. F. VON BÜLOW[49] bemerken, daß die zitronengelben Arsen-Silberflecke beim Liegen an der Luft zwei Tage halten, beim Aufbewahren in braunen Glasgefäßen in Kohlendioxydatmosphäre beobachteten sie eine Haltbarkeit bis drei Wochen. Mit der GUTZEIT'schen Arsenprobe beschäftigen sich J. R. STUBBS, J. WHITE, C. H. CRIBB[177], H. D. RICHMOND, ferner H. F. LERRIGO[178], welcher betont, daß Quecksilberbromid gegenüber dem Chlorid keine Vorteile bietet, und schließlich beschreibt A. SCOTT DODD[179] seine Vorrichtung. Nach A. J. LINSEY[180], welcher das den Arsenwasserstoff enthaltende Gas durch eine mit Sublimat getränkte Papierscheibe treten läßt, können noch

---

[174] Deutsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med., **11**, 61 (1927), und mit F. PANGRITZ, Biochem. Ztschr., **185**, 14 und 44 (1927).

[175] Ind. Eng. chem. Analyt. Edit., **2**, 29, durch C., **1929**, I, 3466.

[176] Journ. Ass. Agr. Chem., **12**, 332 (1929), durch C., **1929**, II, 2481.

[177] Analyst, **52**, 699 usw. (1927), durch C., **1928**, I, 1442.

[178] Analyst, **53**, 90 (1928), durch C., **1928**, I, 1794.

[179] Analyst, **53**, 152 (1928), durch C., **1928**, I, 2432.

[180] Analyst, **55**, 503 (1930).

10 γ Arsen abgeschätzt werden. E. L. GREEN[181] gibt eine Anleitung zum exakten Schneiden der Papierstreifen, welche für die GUTZEIT-sche Bestimmung immer gleich groß sein müssen. Zur Bestimmung kleiner Arsenmengen gibt G. DAMANY[182] einen neuen elektrischen Apparat an. Die auf Silbernitratpapier abgeschiedenen Arsenringe (1 bis 1,5 mm Durchmesser) lassen sich innerhalb der Grenzen von 5 bis 30 γ befriedigend bestimmen. Die Anordnung gestattet die Arsenbestimmung neben größeren Mengen Antimon. Einzelheiten siehe in der Originalarbeit. J. F. REITH[41] überprüft die GUTZEIT'sche Arsenbestimmung bei Anwesenheit von Antimon, Quecksilber, Wismut, Kupfer, dreiwertigem Eisen oder Seleniger Säure und hält die Einschaltung einer Arsentrichloriddestillation bei Gegenwart dieser Ionen für unentbehrlich. C. RAICHINSTEIN[54] schlägt dieselbe Reaktion zur Bestimmung des Arsens in Schwefelsäure vor; er verwendet Sublimatpapier, das er mittels Kaliumjodid entwickelt. A. W. WINOGRADOW und T. N. JEFREMOVA[183] geben eine ähnliche Bestimmung in Schwefelsäure und Pyrit an.

Über eine Arsenbestimmung in Gasen von G. LOCKEMANN[63] siehe im qualitativen Teil. In biologischem Material bestimmt TH. v. FELLENBERG[163] Mengen von 0,2 γ Arsen nach der GUTZEIT'schen Methode. Das Verfahren wird im Med.-chem. Institut der Deutschen Universität in Prag verwendet. Die ausführliche Vorschrift ist in den Originalarbeiten einzusehen. Eine ähnliche Methode beschreibt J. F. REITH[184]. L. FUCHS[185] führt Organuntersuchungen der Leichen von Personen durch, welche mit Arsensalben behandelt waren. L. VAN ITALLIE untersucht den Arsengehalt von Haaren[186] und Nägeln[187]. In einem Vorschlag zur Ausführung von Arsenanalysen in physiologischem Material nach einer Standardbestimmungsmethode (nach GUTZEIT) übt W. DECKERT[188] eine erfrischende Kritik unter

[181] Ind. Eng. Chem., **19**, 424, durch C., **1927**, I, 2673.
[182] Chim. et Ind., **27**, Sond.-Nr. **3**, 167 (1932), durch C., **1932**, I, 3089.
[183] Journ. Chem. Ind. (russ.), **10**, 76 (1932), durch C., **1933**, II, 1557.
[184] Pharmac. Weekbl., **69**, 1385 (1932), durch C., **1933**, I, 3746.
[185] Deutsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med., **19**, 280 (1932).
[186] Pharmac. Weekbl., **69**, 1134 (1932), durch C., **1932**, II, 3754.
[187] Pharmac. Weekbl., **69**, 1145 (1932), durch C., **1932**, II, 3755.
[188] Ztschr. analyt. Chem., **88**, 7 (1932).

Hinweis auf die vielen Neuerungen und Modifikatiönchen auf dem Gebiet der Arsenbestimmung. Vom Standpunkt des Mikrochemikers erscheint aber die Ansicht W. Deckert's[188], daß sehr empfindliche und sehr exakte Methoden bei der Auswahl einer Standardbestimmung nicht in Betracht kommen, falsch; denn gerade diese Methoden benötigen weniger Ausgangsmaterial, ein Umstand, der bei der Lösung von biologischen Fragen bekanntlich oft ausschlaggebend ist. G. Berger und H. Erlenmeyer[189] benützen bei serologischen Untersuchungen das Verfahren von O. Billeter[190] (Marsh), dessen Destillationsverfahren[191] im Med.-chem. Institut der Deutschen Universität in Prag angewandt wird.

Bei Bestimmung von 1 bis 10 γ Arsen in Nahrungsmitteln durch Vergleich der Arsenspiegel nach Marsh verwendet F. S. Aumonier[192] Quecksilber als Elektrode. Die Methode verlangt genaueste Einhaltung der Versuchsvorschriften. Über die Anwendung der Gutzeit'schen Methode siehe H. Schröder und W. Lühr[193], welche auch einige Abänderungsvorschläge machen. R. E. Remington[194] bestimmt 6 bis 28,9 Teile Arsen in 1 Million Teilen Tabak im Marsh-Apparat. C. R. Gross[195] weist auf die Verzögerung der Arsenwasserstoffentwicklung durch Pyridin und dessen Derivate bei der Gutzeit-Methode hin. Die Methode von F. Reith[184] wird von A. W. Vervloet[196] zur Arsenbestimmung in Pflanzenfasern verwendet. Eine Reihe von Arbeiten beschäftigt sich mit der Bestimmung von Arsen im Hopfen[197].

[188] Ztschr. f. Hygiene, **113**, 79 (1931).
[189] Helv. chim. Acta, **6**, 771 (1923).
[190] Helv. chim. Acta, **1**, 479 (1918).
[192] Trans. Journ. Soc. Chem. Ind., **46**, 341 (1927).
[193] Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel, **65**, 168 (1933).
[194] Journ. Amer. Chem. Soc., **49**, 1410 (1927).
[195] Journ. Ass. off. agric. Chemists, **16**, 398 (1933), durch C., **1933**, II, 2860.
[196] Pharmac. Weekbl., **70**, 578 (1933), durch C., **1933**, II, 913.
[197] F. E. v. Koch, Allg. Brauer- und Hopfenztg., **72**, 179 (1932), durch C., **1932**, I, 2779.
L. Pollak, Allg. Brauer- und Hopfenztg., **72**, 216 (1932), durch C., **1932**, I, 3509.
Th. Hajek, Ztschr. ges. Brauwesen, **55**, 33 (1932), durch C., **1932**, II, 2383.
K. Kisskalt, Ztschr. ges. Brauwesen, **55**, 63 (1932), durch C., **1932**, II, 2383.

Antimon.

Eine spektrographische Bestimmung von Antimon in Blei (bis 0,15%) wurde von H. Brownsdon und E. H. S. van Someren[146], eine andere in Bleilegierungen (bis 0,1%) von D. M. Smith[198] ausgearbeitet. Über eine Anwendung in der praktischen Materialprüfung zur Antimonbestimmung in Bleiluftkabeln siehe E. S. Dreblow und A. Harvey[199]. Die spektrographische Bestimmung des Antimons in Kupfer bearbeiten W. Gerlach und K. Ruthardt[19] und finden, daß sich der Abreißbogen viel besser bewährt wie der kondensierte Funken. Siehe auch die Untersuchungen von E. Riedl[29]. B. Park und E. J. Lewis[200] trennen das Antimon nach dem Verfahren von H. Blumenthal[201] von Kupfer (siehe später) und nehmen mit Graphitelektroden im Lichtbogen auf. Durch Vergleich mit Standardspektrogrammen können noch zwei Teile Antimon neben 10,000.000 Teilen Kupfer (ausgehend von 500 g Cu) bestimmt werden. Die polarographische Methode von J. Heyrovsky[147] gestattet die Bestimmung kleiner Mengen Antimon neben Arsen und Zinn.

Nach Versuchen von E. Schwarz-Bergkampf[148] gelingt es nicht, bei der gravimetrischen Mikrobestimmung von Antimon als Trisulfid richtige Werte zu erhalten. Eine sehr beachtenswerte titrimetrische Bestimmung von dreiwertigem Antimon mit 0,005 n-Kaliumbromatlösung beschreiben G. Jander und W. Brüll[202]. Die Reduktion erfolgt mit selbst bereitetem Kaliumpyrosulfit, der Endpunkt der Titration wird mit Hilfe von Methylorange oder potentiometrisch erkannt. 3 mg Antimon sind mit einer Genauigkeit von 0,1 bis 0,2% bestimmbar. Organische Verunreinigungen werden mit Kaliumbromat oxydiert und erst dann die Reduktion des Antimons vorgenommen. Zur Antimon-Alkali-Trennung wird eine Destillationsmethode im Chlorwasserstoffstrom ausgearbeitet. Die genauen Vorschriften sind in

[198] Journ. Inst. Met., **46**, Nr. 2, 114 (1931), durch G. Scheibe, Chem. Spektralanalyse, l. c., 100.

[199] Ind. Eng. Chem., **25**, 823 (1933), durch C., **1933**, II, 1723.

[200] Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit., **5**, 182, durch C., **1933**, II, 748.

[201] Ztschr. analyt. Chem., **74**, 33 (1928).

[202] Annalen d. Chem., **453**, 332 (1927).

der Originalarbeit einzusehen. Die Titration mit 0,001 n-Kaliumbromatlösung in zitronensaurer Lösung verwenden K. Beck und W. A. Schmidt[203] zur Bestimmung des Antimons in Email.

Nach H. Biltz und Jacobi[204] können Antimonmengen von 0,02 bis 1 mg an der Färbung geschätzt werden, welche diese Mengen nach Sättigung der Lösung mit Schwefelwasserstoff ergeben. Ähnliche und andere kolorimetrische Verfahren werden von einigen Autoren verwendet, und zwar meist erst nach Abtrennung von Begleitstoffen. Für diese Isolierung des Antimons ist vornehmlich die Methode von Reinsch (siehe auch im qualitativen Teil) herangezogen worden. Die optimalen Bedingungen zur Abscheidung des Antimons auf Kupfer wurden von B. S. Evans[54] untersucht. S. G. Clarke[205] macht auf die Löslichkeit des Antimonfilms bei dessen Abspülen mit sauerstoffhaltigem Wasser aufmerksam und empfiehlt zum Waschen des Niederschlages frisch ausgekochtes Wasser. Er[206] benützt die Probe von Reinsch zur Isolierung des Antimons von Zinn, löst den Film mittels Natriumperoxyd ab, entfernt etwas gelöstes Kupfer als Sulfid, löst das als Pentasulfid gefällte Antimon in Schwefel-Salpetersäure und kolorimetriert das dreiwertige Antimon mit Hilfe von Kaliumjodid. 0,05 mg Antimon sind auf diese Art in 5 g Zinn bestimmbar. Ein ähnliches Verfahren geben S. G. Clarke und B. S. Evans[207] für die Bestimmung von Antimonspuren in Kupfer an. Die kolorimetrische Bestimmung als Sulfid bezeichnen die genannten Autoren als unbefriedigend. Die Entfernung etwa vorhandenen Arsens wird angegeben.

Das eben beschriebene Verfahren soll besser sein als das für die Spurensuche sehr beachtenswerte von H. Blumenthal[208]. Von dessen Arbeit ist erwähnenswert, daß Antimon von einer in salpetersaurer Lösung aus Manganionen und Permanganat erzeugten Fällung von Mangandioxyd mitgerissen wird. Dieses Mit-

[203] Ztschr. Unters. d. Lebensmittel, **55**, 1, durch C., **1928**, I, 2198.
[204] Ztschr. analyt. Chem., **81**, 91 (1930).
[205] Analyst, **54**, 99 (1929), durch C., **1929**, II, 74.
[206] Analyst, **53**, 373 (1928), durch C., **1928**, II, 923.
[207] Analyst, **54**, 23 (1929), durch C., **1929**, I, 1718.
[208] Ztschr. analyt. Chem., **74**, 33 (1928).

reißen benützt H. BLUMENTHAL[208] zur quantitativen Antimontrennung von Kupfer. Bei Einwaagen bis 100 g sind 0,01% Antimon genau bestimmbar. Ein ähnliches Trennungsverfahren von Kupfer empfiehlt SHOJI MAKISHIMA[209]. W. BOEHM und W. RAETSCH[210] nehmen die quantitative Antimonfällung in Rotguß, Messing oder Bronze nach bekannten Verfahren mit Hilfe von Ferrihydroxyd vor. Die Gründe, weshalb H. BLUMENTHAL nach dieser Methode nicht befriedigende Werte erhielt, suchen die Genannten in der Tatsache, das BLUMENTHAL wasserlösliche Alkalisalze des Antimons zu seinen Versuchen nimmt, während in Legierungen metallisches Antimon vorliegt. H. BLUMENTHAL[211] zeigt, daß geringe Antimonmengen bei Anwesenheit von Zinn ohnehin durch Zinnsäure festgehalten werden und daß sich bei Anwesenheit von Blei unlösliches Stibiat bildet; in reinen Kupfernitratlösungen ist die Fällung des Antimons mit Hilfe von Ferrichlorid und Ammoniak nicht quantitativ.

Zinn.

Eine spektrographische Bestimmung von Zinn in Blei (bis 0,006%) wurde von H. BROWNSDON und E. H. S. SOMEREN[146] angegeben; auch von W. GERLACH[212] und E. SCHWEITZER[213] wurde eine solche bis zu 0,04 Atomprozent Zinn ausgearbeitet. Ferner geben A. SCHLEICHER mit C. CLERMONT[214] und J. R. GREEN[215] eine Zinnbestimmung in Blei und D. M. SMITH[198] eine solche in Bleilegierungen (bis 0,3%) an. Über die Bestimmung von Zinn in Kupfer und Messing (bis 0,025%) macht G. SCHEIBE[216] Angaben. K. KELERMANN und O. SCHLIESSMANN[217] bestimmen noch 0,006% Zinn in Edelstählen.

Geringe Mengen Zinn lassen sich nach J. HEYROVSKY[147] polaro-

[209] Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.), **34**, 322 (1931), durch C., **1932**, I, 1123.

[210] Ztschr. analyt. Chem., **88**, 321 (1932).

[211] Ztschr. analyt. Chem., **90**, 118 (1932).

[212] „Die chemische Emissionsspektralanalyse", Leipzig, 1930.

[213] Ztschr. anorg. Chem., **164**, 131 (1927).

[214] Ztschr. analyt. Chem., **86**, 191 (1931).

[215] Journ. Soc. chem. Ind., **46**, 745 (1927).

[216] Chem. Spektralanalyse, l. c., 103.

[217] Metallbörse, **17**, 1068 (1927).

graphisch neben Antimon und Arsen (siehe dieses) bestimmen. Gut durchdachte Apparaturen zur mikroelektrischen Analyse beschreiben B. L. Clarke und H. W. Hermance[218] und zeigen deren Brauchbarkeit an der Bestimmung von Spuren. Das aus der Sulfosalzlösung abgeschiedene Zinn muß nach dem Waschen erst mit Schwefelkohlenstoff behandelt werden, dann mit Alkohol und Äther; die mittlere Abweichung beträgt etwa 3 γ Zinn. Von R. Höltje[219] wurde die jodometrische Bestimmung des Zinns durchgearbeitet. Bei Prüfung der zur Reduktion verwendeten Metalle (Al, Fe, Zn oder Mg) findet er Eisenpulver am wirksamsten und beschleunigt die Reduktion durch Zusatz von etwas Kaliumjodid; nächst dem Eisen wird Aluminium als sehr brauchbar angegeben. Bei der Titration mit n/100-Thiosulfatlösung tritt nach seinen Versuchen die Entfärbung der Jodstärke gerade im Äquivalenzpunkt ein, wenn der Salzsäuregehalt 0,1 bis 0,2% und der von Kaliumjodid 0,1 bis 0,5% beträgt. Es werden noch 0,27 mg Zinn bestimmt; der durchschnittliche Fehler beträgt etwa 5 γ Zinn. Über die Stellung von Thiosulfat und über andere Einzelheiten siehe in der Originalarbeit.

Nach R. Hanssen[220] sind noch 1 bis 5 mg Zinn durch Kolorimetrieren der durch Stannisulfid erzeugten Färbung bestimmbar. Die von F. Feigl und E. Neuber[221] beschriebene Tüpfelprobe des zweiwertigen Zinns auf Phosphorsäuremolybdänpapier versuchen J. Kisser und K. Lettmayer[222] quantitativ auszuwerten. Die Standardbilder bleiben längere Zeit unverändert und gestatten einen Vergleich mit den Reaktionsbildern, so daß Bestimmungen mit einem Fehler von $\pm$ 25% möglich sind. Mit Kakothelinpapier (siehe im qualitativen Teil), welches trocken verwendet wird, müssen Standard- und Probelösungen wegen der Unbeständigkeit der Reaktionsbilder gleichzeitig getüpfelt werden. Mit dem beschriebenen Verfahren wird das Absorptionsvermögen von Samenhülsen rasch und einfach festgestellt. Zu den Einschränkungen, welche die ge-

[218] Journ. Am. chem. Soc., **54**, 877 (1932).
[219] Ztschr. anorg. Chem., **198**, 287 (1931).
[220] Chem.-Ztg., **54**, 143 (1930).
[221] Ztschr. analyt. Chem., **62**, 382 (1923).
[222] Mikrochemie, **XII**, 247 (1932).

nannten Autoren[222] selbst äußern, nämlich, daß es sich bei diesen Verfahren um eine Orientierung für viele, besonders biologische Fragestellungen handelt, möchte der Referent auf den Einfluß hinweisen, den verschiedene, scheinbar indifferente Begleitstoffe auf derartige Reaktionsbilder nehmen können.

Über ein jodometrisches Verfahren zur Bestimmung von (0,005%) Zinn in (20 g) Blei berichtet B. S. Evans[223]. N. P. Manicke und H. Lauth[224] schließen toxikologisches Material mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd auf, wodurch alles Zinn in Lösung erhalten wird. B. Glassmann und S. Barsutskaja[225] veraschen Konserven und Lebensmittel mit Salpetersäure und machen Angaben über die Entfernung von Eisen, Kupfer und Blei. E. Deussen[226] verwendet ein bekanntes Verfahren, nämlich Verkohlung mit Schwefelsäure, Soda-Salpeterschmelze der Kohle, Auslaugen mit Salpetersäure und Cyankalischmelze des Rückstandes. Schließlich sei noch eine kolorimetrische Zinnbestimmung mittels Thiodiphenyldiamin in Textilmaterialien von S. R. Trotman[227] erwähnt.

Wismut.

Auf spektrographischem Wege bestimmen W. Gerlach[92] und E. Schweitzer[93] noch 0,007 Atomprozente Wismut in Zinn und bis 0,07 Atomprozente in Blei. A. Guenther[228] bestimmt noch 0,002% Wismut in Blei und D. M. Smith[198] bis 0,005% in Bleilegierungen. Nach der Methode der substituierten Hilfsspektren von W. Gerlach[92] und E. Schweitzer[93] sind noch 0,004% Wismut in Blei bestimmbar. B. A. Lomakin[229] bedient sich des Gleichstromlichtbogens, um Verunreinigungen von Wismut in Kupfer zu erfassen. Siehe auch die Literaturangaben bei G. Scheibe[14]. Mit Hilfe der polarographischen Me-

[223] Analyst, **52**, 565 (1927), durch C., **1928**, I, 232.

[224] Pharmaz. Zentralhalle, **68**, 161 (1927).

[225] Ztschr. Unters. d. Lebensmittel, **56**, 208 (1928), siehe auch K. J. Jarvinnen, Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, **45**, 183 (1923).

[226] Arch. Pharmaz., **264**, 360 (1926).

[227] Dyer. Calico Printer, **67**, 459 (1932), durch C., **1932**, II, 946.

[228] Ztschr. anorg. Chem., **200**, 409 (1930).

[229] Ztschr. anorg. Chem., **187**, 75 (1930).

thode von J. Heyrovsky[147] bestimmt K. Suchy[119] Wismut neben Kupfer, Blei und Cadmium in tartrathaltiger Lösung. Er zeigt, wie schwierig es ist, kleine Mengen Wismut neben viel Kupfer zu bestimmen; auch das Antimon wird vorher besser abgetrennt.

R. Strebinger und E. Flaschner[230] zeigen, daß die gravimetrische Wismutbestimmung mittels Pyrogallol möglich ist; in etwa 0,1%igen Wismutlösungen können Mengen von 0,5 bis 2 mg Wismut mit Fehlern von $+10\,\gamma$ bis $-4\,\gamma$ bestimmt werden. Diese Methode verlangt eine Fällung in ganz schwachsaurer Lösung. Über eine Bestimmung im Wismutcobalticyanid berichtet A. Benedetti-Pichler[231]. Nach Fällung des Wismutsulfids in saurer Lösung wird das Wismut als Sesquioxyd zur Wägung gebracht. Nach seinen bisherigen Versuchen, Wismut von Blei nach J. Löwe[232] durch Fällung mittels Ammonnitrat zu trennen, scheint das Verfahren für mikroanalytische Zwecke ungeeignet zu sein. Nach R. Strebinger und W. Zins[233] ist die Bestimmung des Wismuts als Oxyjodid bei Einhaltung einer bestimmten Säurekonzentration brauchbar. Es werden noch Bestimmungen mit 0,05 bis 0,5 mg Wismut in 0,01%igen Lösungen durchgeführt, wobei die Fehler bis zu $\pm 3\,\gamma$ betragen. Die Fällung von Wismutoxychlorid halten die genannten Autoren wegen des ungünstigen Faktors (= 0,8024) zur Bestimmung von Mikromengen für ungeeignet. G. Spacu und G. Suciu[234] benützen zur Bestimmung des Wismuts die Komplexverbindung $(BiJ_4)_2\,[Co\,en_3]\,J$, in welcher Formel „Co en" Kobaltäthylendiamin bedeutet.

Eine schwach salzsaure siedend heiße Lösung, welche 2 bis 6 mg Wismut und einen Überschuß von Kaliumjodid enthält, wird mit einer Lösung von Kobaltien (= Kobaltäthylendiaminchlorid = $(Co\,en)_3\,Cl_3 . 6\,H_2O$) versetzt und der Niederschlag nach dem Filtrieren im Porzellanfiltertiegel erst mit einer Waschflüssigkeit, welche 0,1%ig an Reagens und an Kaliumjodid ist, dann mit Alkohol und Äther gewaschen, im Vakuum getrocknet und gewogen. Der Wismutgehalt des Niederschlages ist 23,24%.

---

[230] Mikrochemie, V, 12 (1927).
[231] Ztschr. analyt. Chem., 70, 289 (1927).
[232] Journ. prakt. Chem., 74, 345 (1858).
[233] Mikrochemie, V, 166 (1927).
[234] Ztschr. analyt. Chem., 79, 196 (1930).

Eine ähnliche Methode, bei welcher Wismut auch in salpetersaurer Lösung als (BiJ_4) $[Co\,en_2(SCN)_2]$ gefällt wird, geben G. und P. Spacu[235] an. Der Wismutgehalt des Niederschlages beträgt 20,6%. Eine neue Methode zur Bestimmung des Wismuts, die sich mikrochemisch gut bewähren dürfte, gibt C. Mahr[236] an. Die Fällung des Wismuts erfolgt mit Kaliumchromirhodanid, dessen Herstellung angegeben ist. Der rote, gut filtrierende Niederschlag mit sehr geringem Wismutgehalt fällt bei Anwesenheit größerer Sulfatmengen schwer aus; diese Übersättigungserscheinungen lassen sich durch Zugabe einiger Körnchen des festen Reagens leicht aufheben. Das Verfahren bildet eine Ergänzung zur Bestimmung des Wismuts als Selenit nach R. Berg und M. Teitelbaum[132] (siehe im qualitativen Teil), weil es bei Anwesenheit von Chrom, Eisen und Sulfat ausführbar ist. C. Mahr[236] führt auch Analysen neben Ammonmolybdat, Aluminium, Zink, Mangan, Nickel, Cobalt, Erdalkalien und Alkalien durch.

R. Strebinger und W. Zins[233] arbeiten ein maßanalytisches Verfahren aus, bei welchem das an Wismut gebundene Jod im Wismutoxyjodid (siehe oben) mit 0,001 n-Natriumthiosulfatlösung (deren Gehalt praktisch unverändert bleibt) titriert wird. Die Verfasser destillieren das Jod im Sauerstoffstrom in einem eigens konstruierten Röhrchen, mit dessen Hilfe auch filtriert wird und welches das Wismutoxyjodid in feiner Verteilung zurückhält. 1 bis 1,5 mg Wismut in 0,1%iger Lösung werden mit einem Fehler von + 1 bis — 3 γ bestimmt. J. Straub[237] vereinfacht dieses Verfahren, indem er das gefällte und getrocknete Wismutoxyjodid mittels Kaliumhydroxyd aufnimmt, mit Bromwasser oxydiert und das entstandene Jodat nach Entfernung des überschüssigen Broms mit Phenol in bekannter Weise mit Hilfe von 0,005 n-Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Die Fehler liegen bei zahlreichen Analysen, welche mit 0,1 bis 5 mg Wismut durchgeführt wurden, zwischen + 8 und — 11 γ. C. Mahr[236] löst den mittels Kaliumchromirhodanid (siehe oben) erzeugten Wismutniederschlag unter Vertreibung von Cyanwasserstoff und Oxydation des Chroms

[235] Ztschr. analyt. Chem., **93**, 261 (1933).
[236] Ztschr. anorg. Chem., **208**, 313 (1932).
[237] Ztschr. analyt. Chem., **76**, 108 (1929).

und titriert das Chromat mit Hilfe von Kaliumjodid und 0,02 n- oder 0,05 n-Natriumthiosulfatlösung. Eine andere Methode von C. Mahr[238] beruht darauf, daß er den im Beisein eines Überschusses von KBr mittels $[Cr(NH_3)_6] . (NO_3)_3$ gefällten Wismutniederschlag einer Ammoniakdestillation unterwirft und den vorgelegten Säureüberschuß mit 0,05 n-Natronlauge zurücktitriert. Alkalien und Erdalkalien, Eisen, Mangan, Chrom, Cobalt, Nickel, Aluminium, Zink und Kupfer stören nicht, bei Gegenwart von Quecksilber oder Cadmium muß in weinsaurer Lösung gefällt werden. Näheres siehe in der Originalarbeit. Auch die Methode R. Berg's[239], die o-Oxychinolatfällung aus einigen Milligramm Wismut mit n/10-Bromat-Bromid-Lösung zu titrieren, dürfte auf Grund der wenigen vorliegenden Versuche mikrochemisch anwendbar sein. Als sehr brauchbares Fällungsmittel ist nach den Untersuchungen von R. Berg und O. Wurm[129] das schon im qualitativen Teil beschriebene Gemisch von o-Oxychinolin und Kaliumjodid anzusehen, welches die Bestimmung von einigen Zehntelmilligrammen Wismut durch Titration des Niederschlages mit Hilfe von n/50-Kaliumjodatlösung gestattet; der Fehler beträgt etwa $\pm$ 10%. Bei Anwesenheit anderer Metalle (0,2 bis 0,3 g) erhöhen sich die Fehler auf etwa $\pm$ 40%, wenn in schwefelsaurer Lösung gearbeitet wird. Salpetersäure stört nicht. Die Bestimmung ist neben Mangan, Zink, Cadmium, Nickel, Cobalt, Chrom, Aluminium, Magnesium und Arsen ausführbar; bei Anwesenheit von Kupfer und Eisen ist Pyridin, bei Vorhandensein von Antimon oder Zinn Weinsäure zuzusetzen. Einzelheiten siehe in der Originalarbeit.

Die reduzierende Wirkung von Pyrogallol oder auch o-Oxychinolin auf Phosphormolybdänwolframsäure benützt M. Teitelbaum[240] zur kolorimetrischen Bestimmung des Wismuts. Die Blaufärbung, welche mit dem gefällten und zentrifugierten Wismut-Pyrogallat, bezw. o-Oxychinolat auftritt, wird mit einer in gleicher Weise hergestellten Standardlösung verglichen. Bei Verwendung von Pyrogallol lassen sich noch 48%

[238] Ztschr. analyt. Chem., **93**, 433 (1933).
[239] Ztschr. analyt. Chem., **72**, 177 (1927).
[240] Ztschr. analyt. Chem., **82**, 366 (1930).

Wismut in 1 ccm bestimmen; die Fehlergrenze ist etwa $\pm 7\,\gamma$. Bei Anwesenheit von je 80 mg Zink, bezw. Cadmium oder 10 mg Blei sind einige Zehntelmilligramm Wismut bestimmbar. Bei Verwendung von o-Oxychinolin arbeitet M. TEITELBAUM[240] noch mit $6\,\gamma$ Wismut in 1 ccm, wobei die Fehler $+ 0{,}7\,\gamma$ bis $- 0{,}3\,\gamma$ betragen. Über die Arbeitsbedingungen dieser Methode sei auf die Originalarbeit verwiesen. M. BOHET[241] kolorimetriert Wismutsulfid. Eine Übersicht über die verschiedenen kolorimetrischen Verfahren zur Bestimmung von Wismut mit Hilfe von Kaliumjodid geben C. FRICK und H. ENGEMANN[242]. Sie vergleichen die Intensität der Gelbfärbung, welche durch überschüssiges Kaliumjodid mit Wismut auftritt; verwendet werden 0,1%ige Wismutlösungen als Standard. Die Ausscheidung freien Jods wird durch einige Tropfen Sulfit verhindert. H. BAGGESGAARD-RASMUSSEN, K. A. JACKEROTT und S. A. SCHOU[243], welche Mengen von 0,05 bis 0,4 mg Wismut bestimmen, auch P. DUMONT und M. BOUILLENNE[244], ferner J. BODNAR und A. KARELL[245], B. GLASSMANN[246] und schließlich J. A. SULTZABERGER[247] verwenden dieses kolorimetrische Verfahren. J. D. B. HUBERS VAN ASSENRAAD[248] entfernt freies Jod mittels Natriumthiosulfat und bestimmt noch $5\,\gamma$ Wismut unter Benützung einer Kaliumdichromatlösung als Standard. Nach A. PORTNOW und W. SKWORZOW[121] wird freies Jod mit Chloroform ausgeschüttelt. G. CIOCOLEA[249] kolorimetriert die kolloide Fällung des Chininjodobismutits[250] und bestimmt noch $25\,\gamma$ Wismut mit einem Fehler von $\pm 3\%$. Im

---

[241] Journ. Pharm. Belg., **11**, 805, 825, 845, 865 und 889 (1929), durch C., **1929**, I, 2281.

[242] Chem.-Ztg., **53**, 505 u. 601 (1929).

[243] Biochem. Ztschr., **193**, 53 (1928), siehe auch Dansk. Tidskr. Pharmaci, **1**, 391, durch C., **1927**, II, 1183.

[244] Compt. rend. Soc. Biol., **99**, 1247 (1928), durch C., **1929**, I, 562.

[245] Biochem. Ztschr., **199**, 29 (1928).

[246] Ztschr. physiol. Chem., **172**, 300 (1927).

[247] Journ. Am. pharm. Assoc., **16**, 218, durch C., **1927**, II, 144.

[248] Pharm. Tijd. Nederl. Indie, **6**, 370, 403, u. **7**, 25, 61, durch C., **1930**, II, 774.

[249] Bull. Soc. chim. Romania, **10**, 55, durch C., **1928**, II, 1917.

[250] Siehe L. CUNY und C. POIROT, Journ. Pharm. et Chim. (7), **28**, 215 (1923), durch C., **1924**, I, 1419.

Verfahren von C. E. Laporte[251] ersetzen B. Sazerag und J. Pouzerques[252] das Chinin durch o-Oxychinolin[128]. Bei den mittels Kaliumjodid durchgeführten kolorimetrischen Verfahren stören Metalle, welche schwer lösliche Jodide bilden, z. B. Silber, Kupfer und Blei, Eisen kann durch Zitratzusatz[243] unschädlich gemacht werden. C. Frick und H. Engemann[242] versuchen eine einfache Trennung des Wismuts von Blei mittels Cinchoninhydrochlorid und halten diese Methode bei Betriebsanalysen für hinreichend genau.

C. Mahr[253] zieht die Gelbfärbung, welche Thioharnstoff mit Wismut gibt, zu dessen kolorimetrischer Bestimmung heran.

C. Mahr[253] zeigt, daß hierzu an Thioharnstoff gesättigte Lösungen verwendet werden müssen, daß die Färbung innerhalb eines Gehaltes von 3% bis 9% Salpetersäure beständig ist, und ferner, daß Sulfationen die Farbintensität nicht verändern, wohl aber Halogenionen. Die weißen Niederschläge, welche Ag, Hg, Pb, Cu, Cd und Sn mit salpetersaurer, gesättigter Thioharnstofflösung geben, können vorher abfiltriert werden. Fe··· wird mit Hydrazinsulfat reduziert, eine durch Antimon zu erwartende Gelbfärbung durch Zusatz von Kaliumfluorid verhindert; Cr, Ni und Co stören. Kolorimetriert wird unter Verwendung eines Duboscq-Kolorimeters, wobei zweckmäßig eine Tageslichtlampe als Lichtquelle benützt und ein Blaufilter eingeschaltet wird. Ein Vorteil ist auch, daß die mit Thioharnstoff versetzte Wismutlösung sofort die endgültige Farbintensität annimmt und viele Stunden (bei Anwesenheit von Pb, Cu oder As mindestens eine halbe Stunde) haltbar ist. Die günstigsten Wismutkonzentrationen liegen bei 0,2 bis 4 mg Bi in 100 ccm, und es gelingt mit dieser einfachen Methode leicht, 0,01% Wismut neben Blei oder Kupfer bei Einwaagen von 0,5 bis 3 g mit hinreichender Genauigkeit festzustellen. Einige Zehntelmilligramm Wismut sind neben den 200- bis 1000fachen Mengen verschiedener Begleitstoffe bestimmbar. Weitere Einzelheiten siehe in der Originalarbeit.

In schwach salpetersaurer (chlorid- und sulfatfreier) Lösung adsorbiert nach H. Blumenthal[254] frisch gefällter Quecksilberoxydschlamm auch kleinste Mengen von Wismut als basisches Nitrat. Über die Bestimmung kleiner Wismutmengen

---

[251] Journ. Pharm. et Chim. (7), **28**, 304 (1923), durch C., **1924**, I, 2531.
[252] Compt. rend. Biol., **109**, 370 (1932), durch C., **1932**, I, 1931.
[253] Ztschr. analyt. Chem., **94**, 161 (1933).
[254] Ztschr. analyt. Chem., **78**, 206 (1929).

neben viel Kupfer und Chlorid nach Adsorption des Wismuts durch frisch gefälltes Mangandioxyd[114] berichten NAOTO KAMEYAMA und SHOJI MAKISHIMA[255], welche diese Bestimmung kolorimetrisch mit Hilfe von Tetracetylammoniumjodid durchführen. Schließlich sei noch eine nephelometrische Methode von L. MALOSSI[256] erwähnt, der die bekannte Reduktion des Wismuts mit Hilfe alkalischer Stannitlösung heranzieht. Nach den von F. FEIGL und P. KRUMHOLZ[136] gefundenen Tatsachen muß diese Methode bei Anwesenheit von Blei oder auch Kupfer unrichtige Werte geben[257].

Die Bestimmung des Wismuts in organischen Substanzen wird meist kolorimetrisch zu Ende geführt. A. PORTNOW und W. SKWORZOW[124] verbrennen die organische Substanz, M. BOHET[241] weist auf die Verluste an Wismut hin, welche beim Glühen in Gegenwart von Halogen auftreten können, und verascht mit Kaliumbichromat und Kaliumnitrat. J. A. SULTZABERGER[247] verascht 10 bis 50 g Gewebe, Exkrete, Knochen, Fleisch, Faeces, Blut, Harn usw. mit Salpetersäure. G. CIOGOLEA[249] benützt für die Bestimmung des Wismuts in Harn und in physiologischen Flüssigkeiten die von L. CUNY und G. POIROT[250] angegebene Methode. J. BODNAR und A. KARELL[245] veraschen Organe mit Salpetersäure und Calciumnitrat, Harn mit Hilfe 10%iger Wasserstoffperoxydlösung und Salpetersäure. H. BAGGESGAARD-RASMUSSEN und Mitarbeiter[243] veraschen Harn mit Schwefel-Salpetersäure und entfernen die Reste letzterer mit Oxalat. B. GLASSMANN[246] führt die Harnsalze in Chloride über. Schließlich seien Zusammenfassungen von PAGET, LANGERON und DEVRIENDT[258], ferner J. D. B. HUBERS VAN ASSENRAAD[248] über Wismutbestimmungen im Organismus angeführt.

N. A. WALJASCHKO und P. K. WIRUP[259] bestimmen kleine Wis-

---

[255] J. Soc. chem. Ind., Japan (Suppl.), **36**, 364 B-65 (1933), durch C., **1933** II, 2565.

[256] Rend. Acad. Sci fisich. mat., Napoli (4), **2** (71), 83 (1932), durch C., **1933**, II, 2297.

[257] Bemerkung des Referenten.

[258] Journ. Pharm. Chim. (8), **15**, 124 und 600 (1932), durch C., **1932**, II, 3754.

[259] Ukrain. Chem. Journ., Wiss. Teil, **5**, 275 (1930), durch Mikrochemie, **XI**, 476 (1932).

mutmengen im biologischen Material ohne Veraschung. Das Verfahren ist jedenfalls einer genauen Überprüfung wert:

Das mit 5 ccm Salzsäure (1,12) und mit 5 ccm 1%iger Kuprochloridlösung versetzte Material wird mit Wasser auf ein Volum von 100 ccm gebracht und erhitzt. Dann wird eine blanke Platte aus Elektrolytkupfer (4 cm^2 pro 1 mg Bi) eingetaucht und das Ganze unter Umrühren eine Stunde gekocht. Nach vorsichtigem Waschen mit ausgekochtem (!)[260] Wasser wird die Platte mit Salpetersäure (1,2) behandelt, das Wismut als Oxychlorid abgeschieden und dessen Lösung, welche 2 bis 10 mg Wismut in 100 cm enthalten muß, mit Hilfe von Kaliumjodid kolorimetriert.

[260] Siehe S. G. Clarke[205] (Anm. des Referenten).

Bücherschau.

Manuel de Chimie Analytique Minérale. Par P. Wenger, Docteur es Sciences, Professeur ord. de Chimie Analytique à l'Université de Genève, et G. Gutzeit, Docteur es Sciences, Ingénieur chimiste diplômé, Privatdozent à l'Université de Genève. Georg et Cie. S. A. Librairie de l'Université. Genève 1933.

Erfreulicherweise stellt dieses, hauptsächlich für Studierende geschriebene Werk tatsächlich die heutige analytische Chemie dar; es enthält in sachverständiger Auswahl auch solche Reaktionen, die im letzten Jahrzehnt, zum Teil in den allerletzten Jahren ausgearbeitet wurden. Der Referent würde es begrüßen, wenn dabei grundsätzlich die Forscher genannt wären, denen wir diese Reaktionen verdanken, schon um die Studierenden zum gelegentlichen Studium der Originalarbeiten anzuregen. Name und Jahreszahl würden genügen; der Raumbedarf wäre also verschwindend. Im einzelnen enthält das Buch noch manche Flüchtigkeitsfehler und Unklarheiten, wie sie sich in Erstauflagen leicht einschleichen, hat sich stellenweise von „altbewährten" und fast in allen analytischen Büchern anzutreffenden Fehlern noch nicht frei gemacht, aber das sind Dinge, die bei weiteren Auflagen leicht beseitigt werden können und die den Gebrauchswert des Buches nicht beträchtlich mindern. Denn, was wesentlich ist, die Auswahl des Stoffes, die Anordnung und die Art der Darstellung sind, im ganzen betrachtet, ausgezeichnet sowohl vom wissenschaftlichen wie vom pädagogischen Standpunkt aus, und der Gebrauch des Buches ist sicher geeignet, die Studierenden zu fördern.

F. Hahn, Paris.

Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. Böttger, I. Teil: Spektroskopische und radiometrische Analyse. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1933. 388 Seiten. Preis brosch. RM 34·—, geb. RM 36·—.

W. Böttger hat sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, ein Sammelwerk der physikalischen Methoden der chemischen Analyse herauszugeben, welches auch einem auf dem Gebiete weniger orientierten Leser die Möglichkeit gibt, sich mit diesem in kurzer Zeit vertraut zu machen. Die rein physikalische Arbeitsweise hat vor den chemischen Methoden der Analyse den großen Vorteil einer besonders raschen und sauberen Methodik. Dieser Umstand sowie die Möglichkeit, absolut und relativ kleine Stoffmengen noch sicher zu erfassen, welche diese Methoden als mikrochemische kennzeichnet, rechtfertigt den nicht unbeträchtlichen apparativen Mehraufwand. Das Hauptanwendungsgebiet der physikalischen Methoden liegt in der Erkennung und Bestimmung kleinster Stoff-

mengen (Spurensuche nach F. EMICH). Dagegen ist die Methodik noch nicht so weit ausgebaut, daß sie hinsichtlich der Bestimmung größerer Substanzmengen mit der chemischen Arbeitsweise erfolgreich in Konkurrenz treten könnte, da die Genauigkeit der auf physikalischem Wege ausgeführten Bestimmungen auch bei Verwendung der kompliziertesten Hilfsmittel höchstens einige Prozente beträgt.

Im ersten Teil des genannten Werkes behandelt G. SCHEIBE ausführlich sowohl die theoretischen als auch die praktischen Grundlagen der qualitativen und quantitativen Emissionsspektralanalyse. Besonders wertvoll ist eine reichhaltige Zusammenstellung der „letzten Linien" sowie der für die quantitative Auswertung wichtigen „homologen Linienpaare". Eingehend wird die photometrische Auswertung der Emissionsspektren behandelt, die eine wesentliche Erhöhung der Genauigkeit der Bestimmungen erzielen läßt. Anschließend behandelt SCHEIBE die Absorptionsspektralanalyse vornehmlich im Hinblick auf die Methodik der Aufnahme von Absorptionsspektren.

Im zweiten Abschnitt beschäftigt sich H. MARK eingehend mit der in neuerer Zeit entwickelten und vervollkommneten Röntgenspektralanalyse, die neben der normalen Emissionsspektralanalyse ständig an Bedeutung gewinnt. Eine umfangreiche Tabelle der Röntgenemissionslinien vervollständigt die ausgezeichnete Ausführung.

Zum Schluß behandelt R. EHRENBERG die Methode der radioaktiven Indikatoren. Diese Arbeitsweise zählt hinsichtlich der erfaßten Substanzmengen wohl zu den leistungsfähigsten mikroanalytischen Methoden, da Substanzmengen von etwa 10^{-6} noch bestimmt werden können.

Nach dem oben Gesagten ist die Lektüre des Buches nicht nur dem physikalisch orientierten Analytiker zu empfehlen, sie dürfte vielmehr auch zeigen, inwiefern die Methoden der „klassischen chemischen Analyse" neben den neuen Arbeitsweisen ihre Berechtigung bewahren. P. KRUMHOLZ.

Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen. Von G. v. HEVESY und E. ALEXANDER, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1933. 80 Seiten. Preis kart. RM 4·80.

Die vorliegende Monographie bringt eine kurze, aber inhaltsreiche Darstellung der Röntgenspektralanalyse. Die Verwendung der Röntgenstrahlen bietet für die Zwecke der Emissionsspektralanalyse vornehmlich im Hinblick auf die Einfachheit der Röntgenspektren wesentliche Vorteile. Wie die gewöhnliche Spektralanalyse ist auch die Röntgenspektralanalyse vornehmlich zur Erkennung und zur Bestimmung kleinster Stoffmengen neben großen Mengen anderer geeignet, da unter Umständen noch ein Teil des gesuchten Stoffes neben der millionenfachen Menge an Begleitsubstanzen erkannt werden kann. Nachteilig ist die komplizierte und kostspielige Apparatur, deren richtige Handhabung in der vorliegenden Monographie in durchsichtiger Weise geschildert wird. Ein reichhaltiges Tabellenmaterial von Röntgenlinien und Absorptionskanten ergänzt die ausgezeichneten Ausführungen, die sowohl Anfänger als auch Fachmann gute Dienste leisten werden. P. KRUMHOLZ.

Über den Verlauf von Oxydationsvorgängen. Von H. WIELAND. Verlag Enke, Stuttgart 1933. 96 Seiten.

Autoxydationsprozesse spielen bekanntlich bei biologischen Vorgängen eine hervorragende Rolle. Für die noch heute umstrittene Frage nach dem Mechanismus der Autoxydation hat WIELAND in einer Reihe von Abhandlungen äußerst wertvolle Beiträge geliefert, deren wesentlicher Inhalt in der vorliegenden Monographie wiedergegeben wird. WIELAND vertritt den Standpunkt, daß die biologischen Autoxydationsvorgänge auf einer Dehydrierung der Substrate beruhen und daß die Wirksamkeit der Biokatalysatoren in erster Linie auf eine Aktivierung des zu dehydrierenden Substrats zurückzuführen ist. WIELAND diskutiert diese Theorie an Hand eines reichhaltigen experimentellen Materials, welches sich zum Teil aus biologischen, zum Teil aus einfacheren Modellbeispielen zusammensetzt. Besondere Beachtung findet die katalytische Wirkung des Eisens sowie die Steigerung seiner katalytischen Wirksamkeit durch anderweitige Aktivatoren.

Der Monographie WIELANDS wird zweifellos jeder Chemiker und Biologe größtes Interesse entgegenbringen. P. KRUMHOLZ.

VARIA.

Prof. Dr. A. Franke, Vorstand des analytischen Universitätsinstituts, derzeit Dekan der philosophischen Fakultät der Universität Wien, beging am 19. Februar 1934 seinen 60. Geburtstag. Er war an diesem Tage Gegenstand zahlreicher Ehrungen seitens seiner Freunde, Kollegen und Schüler.

Dr. H. Schwarz erhielt die Lehrberechtigung für interne Medizin an der medizinischen Fakultät der Universität Wien.

Prof. Dr. L. van Itallie ist von der französischen Regierung zum Offizier der Ehrenlegion ernannt worden.

Neunter internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie in Madrid. Der Kongreß findet vom 5. bis 11. April statt. Anmeldungen sind an das Sekretariat des Kongresses, Apartado 8043, Madrid 8, zu richten.

Das Achema-Jahrbuch, Jahrgang 1931/34, erscheint etwa Ende März 1934 anläßlich der kommenden großen Wiederaufbau-Achema, der Achema VII, die gleichzeitig mit der Hauptversammlung des Vereines deutscher Chemiker, der Dechema und anderer wissenschaftlicher und technischer Vereine und Verbände vom 18. bis 27. Mai 1934 in Köln stattfindet.

Pedler-Forschungsstipendium. Das „Institute of Chemistry" für Großbritannien und Irland hat Frau Dr. JANET W. MATTHEWS (geb. BROWN) das dritte PEDLER-Stipendium zugesprochen. Dr. MATTHEWS wird an dem Imperial College of Science and Technology, South Kensington, London S. W. 7, über die „Entwicklung der anorganischen Mikroanalyse mit besonderer Berücksichtigung gravimetrischer Trennungen" arbeiten.

Mikrochemischer Klub. In England wurde für alle an der Entwicklung und Anwendung mikrochemischer Methoden interessierten Wissenschaftler ein Microchemical Club gegründet. Den Klubmitgliedern steht eine Bibliothek zur Verfügung, in der alle einschlägigen Werke aufliegen. Der Bibliothekar und Schatzmeister Dr. L. H. N. COOPER, Marine Biological Laboratory, Citadel Hill, Plymouth, ersucht um Überlassung von Separata mikrochemischer Arbeiten, die gesammelt werden sollen. Präsidentin des Klubs ist Frau Dr. J. MATTHEWS, Imperial College of Science and Technology, South Kensington, London S. W. 7, Sekretär Frau Dr. M. HEALEY, 79, Popes Avenue, Twickenham, Middlesex. Die erste Zusammenkunft findet in London am 17. März mit anschließender Generalversammlung statt.